UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
HONOLULU, HAWAII
CIRCULATE

BAND 110 JANUAR 1945 Postverlagsort Dresden HEFT 1

# KOLLOID ZEITSCHRIFT

## ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft,**

zur Zeit vereinigt mit den

**KOLLOID-BEIHEFTEN**

Unter besonderer Mitwirkung von

**A. v. BUZÁGH** BUDAPEST · **L. EBERT** WIEN · **G. F. HÜTTIG** PRAG · **A. KÜHN** BERLIN-DAHLEM · **E. MANEGOLD** DRESDEN · **G. SCHEIBE** MÜNCHEN

nach 36jähriger Leitung durch

WOLFGANG OSTWALD †
(1907—1943)

herausgegeben von

**H. ERBRING** MÜNCHEN · **F. HORST MÜLLER** LEIPZIG · **W. SCHEELE** WUPPERTAL/HANNOVER

REFERATENTEIL: **R. E. LIESEGANG,** FRANKFURT; PATENTTEIL: **J. REITSTÖTTER,** BERLIN

### INHALT

*Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien (Direktor: Prof. Dr. U. Hofmann).*

**Hofmann, U.,** und **A. Hausdorf** (Wien), Über das Sedimentvolumen und die Quellung von Bentonit (mit 4 Abb.) . . . . . 1

*Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien (Direktor: Prof. Dr. U. Hofmann).*

**Ruess, G.** (Wien), Zur Formel des Graphitoxyds . . . . . 17

*Aus dem Institut für chemische Technologie synthetischer Fasern an der Technischen Hochschule zu Breslau. (Leiter: Prof. Dr. K. Lauer).*

**Lauer, K., R. Jaks** und **L. Skark** (Breslau), Zur Kenntnis der Xanthogenierung von Zellulose (mit 1 Abb.) . . . . . 26

**Dobrowsky, A.** (Wien), Über die Lösung von Diffusionsproblemen durch die Binomialkoeffizienten des Pascalschen Dreiecks (mit 8 Abb.) . . . . . 34

*Aus dem Virchow-Krankenhaus Berlin und dem Forschungsinstitut der AEG Berlin.*

**Jakob, A.,** und **E. Mahl** (Berlin), Über die Adsorption von Metallkolloiden an Bakterien (mit 6 Abb.) . . . . . 42

**Referate:**

**II. Film- und Fadenforschung** . . . . . 46
**III. Kolloidforschung** . . . . . 46
**IV. Methoden, Apparate und Analyse** . . 47
**V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie** . . . . . 48
**VI. Biochemie und Medizin** . . . . . 48
**VII. Technische Kolloidforschung** . . . . 51

**Bücherbesprechungen:**

Hückel, W., Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. 1. Band. 5. Auflage . . . . . 56

Weibke, F., und O. Kubaschewski, Thermochemie der Legierungen. (Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen, Heft 10) . . . . . 56

Müller, E., Elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse. 7. Auflage . . . . . 56

v. Angerer, E., Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen. (Arbeiten aus den Gebieten der Naturwissenschaften und der Technik, Heft 71). 6. Auflage . . . . . 56

Liesegang, R. E., Kolloid-Fibel für Mediziner. 3., völlig neubearbeitete Auflage . . . . . 56

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Schiebold, E., Beitrag zur Struktur der Zellulose, II. und III.

Meyer, K. A. G., Einige Bemerkungen zur Viskosität von aerokolloiden Systemen und des Überganges zu den Pulverdispersoiden.

Brill, R., Über die zwischenmolekulare Bindung bei Polyamiden.

Lepeschkin, W. W., Molekulargewichtsbestimmung hochmolekularer Substanzen nach der Methode der longitudinalen Streuung in trüben Medien.

Lepeschkin, W. W., Neue Methoden bei der Untersuchung der Proteine und Wärmewirkung auf dieselben.

Frömel, H., Die Bodenkörperregel bei Huminsäuren aus Moorböden.

Brintzinger, H., und B. Hesse, Dialkylaminmethylole, Tetraalkylaminmethylendiamine und Alkyloxazolidine als Gelatinehärtungs- und Gerbmittel.

v. Ardenne, M., Über eine neue Einrichtung am Universal-Elektronenmikroskop zur fast vollständigen Vermeidung der thermischen Objektbelastung.

Endell, J., Röntgenographischer Nachweis kristalliner Zwischenzustände bei der Bildung von Cristobalit aus Kieselgur beim Erhitzen.

Wachholtz, F., und K. Wekua, Über die Porenbildung in Chlorkautschukanstrichen.

Zahn, H., und W. Lautsch, Röntgenstrukturuntersuchungen an Ligninen.

---

**Die „Kolloid-Zeitschrift“ erscheint monatlich. Jedes Heft ist z. Z. 3½—4 Bogen stark. 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes RM 18.—. Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift“ zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung. — Die „Kolloid-Zeitschrift“ ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.**

---

**Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32, erbeten.**

**Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul. — Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Zürich VIII 25401.**

---

**Manuskripte werden von den Herausgebern sowie von den Herren des „Beirates“ unter folgenden Anschriften entgegengenommen:**

**Prof. Dr. H. Erbring, Freising-Weihenstephan, Technische Hochschule; Dozent Dr. F. Horst Müller, Mölkau bei Leipzig; Julius-Schreck-Str. 32; Reg.-Rat Dozent Dr. W. Scheele, Wuppertal/Barmen, Christbusch 25.**

**Prof. Dr. A. v. Buzágh, Budapest (Ungarn), Eszterházystr. 11; Prof. Dr. L. Ebert, Wien IX/71, Währinger Str. 42; Prof. Dr. G. F. Hüttig, Prag II, Berggasse 3; Prof. Dr. A. Kühn, Hechingen 2/Hohenz., Postfach 16; Prof. Dr. E. Manegold, Dresden-A. 24, Langemarckstr. 66b; Prof. Dr. G. Scheibe, München, Walther-v.-Dyck-Platz 1.**

**Annahme von Referat-Manuskripten: Dr. Dr. R. E. Liesegang, Bad Homburg v. d. H., Ludwigstr. 3.**

**Annahme von Patentbericht-Manuskripten: Dr. Dr. J. Reitstötter, Berlin-Wannsee, Endestr. 1.**

**Geschäftsführender Herausgeber: Dozent Dr. F. Horst Müller, Mölkau bei Leipzig, Julius-Schreck-Str. 32.**

---

**Autoren von Originalarbeiten erhalten bis zu 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.**

**Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß zukünftig bei allen für die Kolloid-Zeitschrift eingesandten Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. Knappe Zusammenfassungen am Schlusse der Arbeiten sind nach wie vor notwendig.**

**Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.**

# KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

110. Band | Januar 1945 | Heft 1



*Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien (Direktor: Prof. Dr. U. Hofmann).*


## Über das Sedimentvolumen und die Quellung von Bentonit.


*Von U. Hofmann und A. Hausdorf*[1]*) (Wien).*



(Eingegangen am 2. November 1944)


Bekanntlich ist das Sedimentvolumen[2]) der hochquellfähigen Bentonite von großer technischer Bedeutung z. B. für die Herstellung einer genügend zähen Spülflüssigkeit beim Tiefbohren nach Erdöl[3]) u. a. m. Dieses Sedimentvolumen besitzt für einen anorganischen Stoff eine auffallende Höhe. So kann 1 g Bentonit nach Aufschütteln in Leitungswasser nach einer Standzeit von mehreren Wochen noch ein nahezu gleichmäßig dichtes Sediment von mehr als 50 cm³ geben, das mit scharfer Grenzfläche gegen das klare Wasser abgesetzt ist (Fig. 1). Das Sedimentvolumen (SV) wird durch die austauschfähigen Kationen des Bentonits beeinflußt, deren Menge beim Bentonit mit rund 100 mval/100 g sehr beträchtlich ist. Es ist sehr hoch, wenn der Bentonit eine genügende Menge austauschfähiger Na-Ionen enthält.

Die hochquellfähigen Bentonite bestehen neben unwesentlichen Verunreinigungen aus dem Tonmineral Montmorillonit. Der Montmorillonit besitzt bekanntlich die Fähigkeit der innerkristallinen Quellung durch Aufnahme von Wasser zwischen die Silikatschichten unter Vergrößerung des Schichtabstandes von 9,8 Å auf 20 Å und darüber[4]). Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, daß in den voluminösen Suspensionen des Bentonits die Montmorillonitkristalle durch diese innerkristalline Quellung sehr weitgehend aufgeteilt sind, vielleicht sogar gelegentlich bis in einzelne Silikatschichten.

Zum Verständnis des SV ist zu beachten, daß in einer Suspension von 50 cm³/1 g Bentonit der mittlere Abstand der Montmorillonitteilchen, selbst wenn alle Kristalle vollständig in einzelne Silikatschichten von 10 Å Dicke aufgeteilt wären, über 1000 Å beträgt, so daß nicht ohne weiteres zu verstehen ist, wie das hohe SV gegenüber der sedimentierend wirkenden Schwerkraft aufrecht erhalten wird. Weiter ist sehr wesentlich, daß das SV keinem Gleichgewicht entspricht, denn es nimmt bei langem Stehen allmählich ab. So zeigt die Sedimentationskurve in Fig. 2, daß das SV in den ersten Tagen rasch absinkt, dann bei 45 cm³ nach 30 Tagen sich nur noch wenig ändert, aber doch nach 400 Tagen weiter bis auf 35 cm³ abnimmt. Auch durch Zentrifugieren läßt sich das SV sehr stark erniedrigen. Zum Beispiel sank das SV eines Bentonits, das nach 14 Tagen 40 cm³/g betragen hatte, durch Zentrifugieren auf 5 cm³. Bei einem anderen Bentonit betrug das SV nach einem Jahr 35 cm³ und ließ sich durch Zentrifugieren auf 8 cm³ verringern. Das

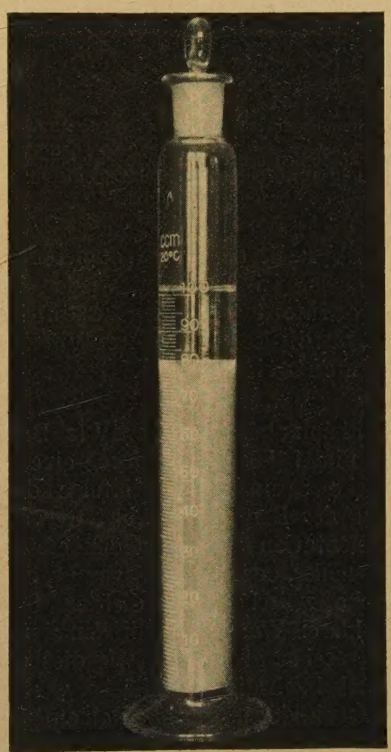


Fig. 1. Sedimentvolumen eines hochquellfähigen technischen Bentonits (M 226).
1 g in 100 ccm Leitungswasser (Härte 13°); nach 120 Tagen, Sedimentvolumen 82 ccm.

[1]) Alfred Hausdorf, dem die experimentelle Durchführung fast ausschließlich zu verdanken ist, fiel am 7. 3. 1943 im Osten.

[2]) Gelegentlich auch Suspensionsvolumen genannt. Doch dürfte der Name „Sedimentvolumen" besser sein, da die hohen Volumina nur durch eine Verzögerung der Sedimentation zustande kommen.

[3]) Vgl. G. Wonnerth, Öl u. Kohle **1944**, 315.

[4]) U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm, Z. Kristallogr. (A) **86**, 340 (1933); E. Maegdefrau und U. Hofmann, Z. Kristallogr. (A) **98**, 299 (1937); U. Hofmann und A. Hausdorf, ebenda **104**, 265 (1942); U. Hofmann, Chemie **55**, 283 (1942).

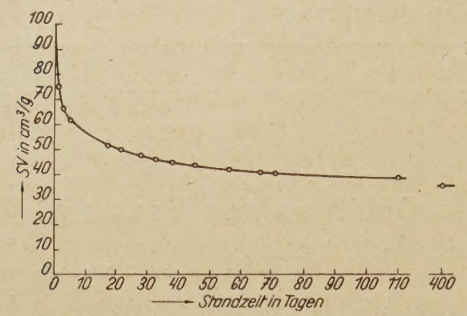



Fig. 2. Sedimentation eines hochquellfähigen technischen Bentonits. (B-Ton.)
1 g in 100 ccm Leitungswasser (Härte 13°). Die Grenzfläche der Suspension gegen die Lösung war nach einem Tage scharf und blieb während des ganzen weiteren Verlaufes scharf.

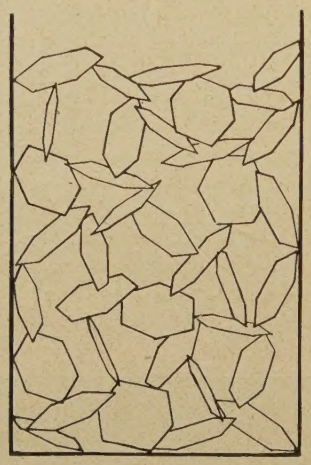


Fig. 3. Schema eines voluminösen Bentonitsedimentes. „Kartenhaus".
Die Sechsecke stellen schematisch die Kristallplättchen oder bei vollständiger Aufteilung die einzelnen Silikatschichten des Montmorillonits dar.

niedrige SV nach dem Zentrifugieren stieg im Verlauf eines Jahres nicht wieder an. Die hohen Sedimentvolumina verdanken also ihre Beständigkeit nur einer Verzögerung der Sedimentation und nicht einem Gleichgewicht.

Dabei kann aber das hohe SV (z. B. zwischen 30 Tagen und 1 Jahr) nicht durch eine langsame Stokessche Sedimentation infolge der feinen Aufteilung des Bentonits erklärt werden. Denn die Sedimentation erfolgt in den ersten Tagen ja viel schneller, oder, genauer gesagt, die scharfe Grenzfläche zwischen der dichten Suspension und dem klaren Wasser sinkt in den ersten Tagen sehr viel rascher als später, wie dies die Fig. 2 zeigt. Auch blieb die Grenzfläche, wenn sie sich einmal ausgebildet hatte, nach einem Jahr noch vollkommen scharf; sie wurde nicht diffus, wie sie es bei der Ausbildung des normalen „Sedimentationsgleichgewichtes" durch die Brownsche Bewegung nach einiger Zeit werden sollte.

Wir haben darum zur Erklärung als Arbeitshypothese vorgeschlagen[5]), daß in den lange beständigen Suspensionen die Bentonitteilchen ein „Kartenhaus" bilden, wie es Fig. 3 zeigt. Die einzelnen in der Lösung verteilten Bentonitteilchen sind entweder dünne Kristalle oder einzelne Silikatschichten, in jedem Falle sehr dünne Plättchen. Nach dem Aufschütteln in Wasser besitzen die Plättchen alle beliebigen Orientierungen und werden auch durch die Brownsche Bewegung zunächst an einer Ausrichtung verhindert[6]). Sie sedimentieren nun rasch so lange, bis sie sich berühren. Dann ist ein sperriges voluminöses Gerüst entstanden, das der Schwerkraft größeren Widerstand entgegensetzt und nur langsam zusammenfällt. Fig. 3 soll dieses einem „Kartenhaus" ähnliche Gerüst darstellen. Die Stabilität des Kartenhauses kann dadurch erhöht sein, daß die Montmorillonitplättchen an den Berührungsstellen Anziehungskräfte aufeinander ausüben, so daß die Kartenblätter etwas miteinander verkleben. Nur gelegentlich wirft die Schwerkraft unter Mitwirkung der Wärmebewegung eines der Kartenblätter um, das sich dann flach auf den Boden oder ein anderes Plättchen legt, und erniedrigt so das Kartenhaus.

Diese Arbeitshypothese gibt die Größenordnung des SV richtig wieder. Bei der Annahme, daß jedes Plättchen 10 Å Dicke besitzt und, wie aus Elektronenmikrobildern des Bentonits folgt[7]), mindestens 2000 Å Durchmesser hat, folgt ein SV von mindestens 50 cm³/g. Das SV wird größer, wenn die Plättchendurchmesser größer sind, und kleiner, wenn die Dicke der Plättchen größer ist. Dabei ist der Rechnung die grobe Annahme zugrunde gelegt, daß im Kartenhaus auf jedes Plättchen soviel Wasser kommt, wie eine Kugel enthält, die um das als Kreisscheibe gedachte Plättchen gelegt ist.

Die zum Aufbau des Kartenhauses notwendige Steifheit der einzelnen, vielleicht nur eine Silikatschicht dicken Montmorillonitplättchen dürfte vorhanden sein, da z. B. eine Glimmerlamelle von entsprechendem Verhältnis von Dicke zu Durchmesser beträchtlichen Widerstand gegen Verbiegen zeigt. — Im Elektronenmikroskop werden öfters verbogene Montmorillonitlamellen sichtbar, doch sind hier in dem eingetrockneten Präparat stärkere Spannungen wirksam als in einer Suspension.

Das Sedimentvolumen desselben Bentonits ist dann um so höher, zu je dünneren Plättchen die Montmorillonitkristalle im Verfolg der innerkristallinen Quellung aufgeteilt sind. Es ist von der Natur der am Bentonit aus-

[5]) Siehe Fußnote 4.
[6]) E. A. Hauser, Kolloid-Z. **48**, 57 (1929); E. A. Hauser und D. S. le Beau, J. physic. Chem. **42**, 961 (1938).
[7]) M. v. Ardenne, K. Endell und U. Hofmann, Ber. Dtsch. keram. Ges. **21**, 209 (1940).

tauschfähig gebundenen Kationen abhängig, weil diese die Aufteilung durch die innerkristalline Quellung verschieden weitgehend erfolgen lassen. Das die anderen Tonmineralien übertreffende SV des Montmorillonits wieder ist darauf zurückzuführen, daß jene, wie Kaolinit oder die glimmerartigen Tonmineralien, nicht innerkristallin quellen können und darum meist eine Aufschlämmung von gröberen Plättchen liefern. Das ungewöhnlich hohe SV der Bentonite wäre damit auf das ungewöhnliche innerkristalline Quellvermögen des Montmorillonits zurückgeführt.

Die voluminösen Sedimente des Bentonits wären somit auch auf ein Trägergerüst zurückgeführt, wie ein solches für die hochgequollenen organischen Gallerten angenommen werden darf[8]). Was dort die Makromoleküle des Eiweiß (Gelatine) oder der Kohlehydrate (Pektine) bewirken, leisten hier die Kristallblättchen oder Silikatschichten des Montmorillonits.

Das Sedimentvolumen eines bestimmten Bentonits ist aber nicht nur von der Art der austauschfähigen Kationen, sondern auch von den Ionen abhängig, die das Suspensionswasser enthält. Hierüber liegen zahlreiche Beobachtungen vor, wobei z. B. ein Bentonit in den Lösungen der verschiedensten Elektrolyte verteilt wurde. Dabei wurde bisher nicht berücksichtigt, daß die Elektrolyte in zweierlei Weise das Sedimentvolumen beeinflussen können. Erstens kann ein Austausch der Ionen der Lösung mit den austauschfähigen Ionen des Bentonits erfolgen und dadurch die Natur der austauschfähigen Kationen des Bentonits verändert werden, was zu einer Änderung des SV führt. Der eventuell auch erfolgende Umtausch von Anionen ist von geringer Bedeutung. Zweitens kann nach erfolgtem Umtausch die Elektrolytkonzentration der Lösung einen Einfluß auf das SV besitzen.

Um beide Einflüsse zu trennen und das SV unter möglichst einwandfreien Bedingungen zu messen, wurde hier unseres Wissens zum ersten Male so verfahren, daß aus einem Bentonit Präparate hergestellt wurden, die soweit wie möglich einheitlich mit einer Reihe jeweils verschiedener Kationen belegt waren, und daß das Sedimentvolumen (sowie zum Vergleich die innerkristalline Quellung) dieser Bentonite unter der Lösung der Chloride des jeweils gleichen Kations bei verschiedener Konzentration der Lösung gemessen wurde. Also z. B.: Ca-Bentonit unter $CaCl_2$-Lösung, Na-Bentonit unter NaCl-Lösung usw. Hierdurch wurde eine Änderung in dem Bestand der austauschfähigen Ionen durch Umtausch mit der Lösung vermieden.

Mit der Fähigkeit, voluminöse Sedimente zu bilden, ist die sichtbare Quellung der Bentonite beim Befeuchten mit Wasser verwandt. Auch diese Quellung wird durch die Art der austauschfähig gebundenen Kationen beeinflußt und ist, wie das Sedimentvolumen bei Na-Bentoniten, sehr hoch. Während das SV sich durch Zusammensacken der Bentonitteilchen aus der größtmöglichen Aufteilung nach dem Aufschütteln ausbildet, erfolgt die Quellung von der dichten Packung der Teilchen im trockenen Zustand aus. Auch bei dieser sichtbaren Quellung ist der Zusammenhang mit der parallel verlaufenden innerkristallinen Quellung des Bentonits von Interesse. Um ein Maß für diese sichtbare Quellung zu erhalten, wurde das Ansaugevermögen für destilliertes Wasser mit dem Enslin-Gerät[9]) gemessen.

Weiter wurden zum Vergleich einige Werte für die Quellung bei der Wasseraufnahme aus Wasserdampf bestimmt.

Endlich wurden zur Prüfung der „Kartenhaushypothese" ultramikroskopische Untersuchungen der Bentonitsuspensionen und Sedimente durchgeführt.

## Ausgangsmaterial und Herstellung der Bentonite mit einheitlichen austauschfähigen Kationen.

Als Material diente der Deutsche Ca-Bentonit von Geisenheim. Er besitzt einen T-Wert (Summe der austauschfähigen Kationen) von 100 mval pro 100 g bei 105° getrocknetem Ton, die zu 60 mval aus Ca-Ionen und zu 39 mval aus Mg-Ionen bestehen. Der Bentonit enthält neben Montmorillonit etwa 2 Proz. groben Quarz, der bei den Versuchen nicht stört und überdies beim Aufschlämmen zum Teil abgetrennt wurde. Die Analyse des reinen Montmorillonits nach Glühen bei 1000° ergibt:

67,2 Proz. $SiO_2$; 25,8 Proz. $Al_2O_3$;
2,3 Proz. $Fe_2O_3$; 2,6 Proz. $CaO$;
3,4 Proz. $MgO$; 0,3 Proz. $K_2O + Na_2O$.

Jeweils 100 g des deutschen Ca-Bentonits wurden nacheinander mit je 4 Liter einer 3-, 2- und schließlich 1-normalen Lösung der Chloride von Li, Na, K, Mg, Ca und Ba 24 Stunden geschüttelt. Dann wurde mehrmals mit dest. Wasser aufgeschüttelt und dekantiert und schließlich mit dest. Wasser so lange dialysiert, bis in dem über dem Bentonit stehenden Wasser keine Chlorionen mehr nachgewiesen werden konnten. Dann wurden die Bentonite abgesaugt und bei 105° getrocknet. Da es sehr schwierig war, die zu harten Klumpen getrockneten Bentonite zu zer-

[8]) Vgl. auch H. Staudinger, Organische Kolloidchemie (Braunschweig 1940), 73 u. f.; R. Signer und P. v. Tavel, Helv. chim Acta **26**, 1972 (1943); ferner A. Kuhn, Kolloidchemisches Taschenbuch (Leipzig 1944), 336 u. f.

[9]) Vgl. U. Hofmann und J. Endell, Angew. Chem. **52**, 708 (1939), Beih. Nr. 35.

kleinern, wurden sie einige Tage durch Stehen an der Luft befeuchtet. Dann ließen sie sich im Achatmörser zerkleinern. Anschließend wurde der Bentonit wieder bei 105° getrocknet, 4 Stunden in einer Kugelmühle aus Prokorund gemahlen und durch ein 2500-Maschensieb gesiebt.

Die Bentonite werden im folgenden als Na-Bentonit, K-Bentonit usw. bezeichnet.

Der durch Umtausch mit LiCl hergestellte Li-Bentonit zeigte nach dem Trocknen auf 90° eine auffallende Erniedrigung des T-Wertes auf 80 mval und in einer zweiten Probe nach Trocknen auf 110° auf 55 mval/100 g. Zur Untersuchung kam darum ein Li-Bentonit, der bei 70° auf dem Wasserbad getrocknet worden war und einen normalen T-Wert von 100 mval zeigte. Wahrscheinlich steht die Abnahme des T-Wertes des Li-Bentonits bei 105° damit im Zusammenhang, daß allgemein die Menge der austauschfähigen Kationen des Bentonits beim Erhitzen abnimmt, und zwar schon bei Temperaturen, bei denen die innerkristalline Quellung noch nicht in Mitleidenschaft gezogen wird, z. B. bei Na-Ionen über 300°, bei Ca-Ionen bereits bei 200° [10]). Offenbar erfolgte dieser Übergang der austauschfähigen Kationen in eine nicht mehr austauschfähige Bindung bei Li-Bentonit bereits durch das Trocknen über 90°.

Für alle folgenden Untersuchungen wurden der Li-Bentonit bei 70°, die anderen Bentonite bei 105° getrocknet.

Der Weg, Bentonite mit einheitlicher Kationenbelegung durch Umtausch mit den Lösungen der Chloride herzustellen, ist der einfachste. Bei dem oft geübten Verfahren[11]), den Bentonit durch Elektrodialyse in einen H-Bentonit überzuführen und diesen dann mit den Alkali- und Erdalkalilaugen zu neutralisieren, werden durch die Elektrolyse beträchtliche Mengen der Gitterbestandteile herausgelöst und das Gitter so angegriffen, daß die (001)-Interferenz oft schon unschärfer wird.

Es wurde auch versucht, einen H-Bentonit herzustellen. Um den bei der Darstellung durch Elektrodialyse oder mit starken Säuren erfolgenden Angriff auf das Kristallgitter zu vermeiden, wurden folgende Verfahren versucht:

1. Der Ausgangsbentonit wurde mit 1 n Essigsäure ausgeschüttelt. Obwohl nach der Behandlung der Gehalt an austauschfähigen H-Ionen nur 39 mval/100 g betrug, ergab die Analyse des Bentonits bereits eine Erniedrigung des $Al_2O_3 + Fe_2O_3$-Gehaltes von 28,1 auf 27,8 Proz., also eine beginnende Auflösung des Gitters.

2. Ein durch Umtausch mit $NH_4Cl$-Lösung hergestellter $NH_4$-Bentonit wurde mit überschüssigem Formaldehyd bei Zimmertemperatur geschüttelt. Hierbei entsteht aus $NH_3$ und $H_2CO$ Hexamethylentetramin. Es ergab sich ein H-Ionengehalt von nur 47 mval/100 g. Durch Kochen mit Formaldehyd am Rückflußkühler wurde ein H-Ionengehalt von nur 37 mval/100 g erzielt.

3. $NH_4$-Bentonit wurde 24 Stunden auf 200° erhitzt, um das $NH_3$ abzuspalten. Es ergab sich ein H-Ionengehalt von nur 13 mval/100 g.

Dieses unbefriedigende Ergebnis gab den Anlaß, auf die Untersuchung eines H-Bentonits zu verzichten. Es dürfte sicher schwer sein, einen H-Bentonit herzustellen, ohne gleichzeitig eine beträchtliche Auflösung des Kristallgitters in Kauf zu nehmen.

Die austauschfähigen basenbildenden Kationen dieser Bentonite (S-Wert) wurden nach dem bei Hofmann und Giese[12]) beschriebenen Verfahren durch Austausch mit 40 cm³ 1 n $NH_4Cl$-Lösung auf 5 g Bentonit bestimmt. Dabei wurde die Erhöhung der Konzentration der Salzlösung durch den Wasserbedarf des Bentonits („salzfreie Wasserhaut") berücksichtigt. Zur Prüfung auf die Vollständigkeit des Umtausches wurden die ausgetauschten Kationen in der $NH_4Cl$-Lösung gewichtsanalytisch bestimmt, und zwar Li durch Extrahieren der getrockneten Chloride mit Amylalkohol und Überführen des Lithiumchlorids in Lithiumsulfat, Na mit Magnesiumuranylazetat, Kalium als Perchlorat, Mg als Magnesiumammoniumphosphat, Ca als Oxalat, Ba als Sulfat.

Der Gehalt an austauschfähigen Säuren oder saure Salze bildenden Kationen [(H + Al)-Wert] wurde durch Schütteln von 5 g Bentonit mit 125 cm³ 1 n Ca-Azetatlösung ermittelt. Der T-Wert ergibt sich dann aus der Summe von S und H + Al-Wert.

Tabelle I gibt das Ergebnis der Untersuchung. Es zeigt sich, daß der Umtausch nicht in allen Fällen ganz vollständig erreicht worden war. Doch dürften die Bentonite für die hier ausgeführten Untersuchungen als praktisch ausschlaggebend mit den angegebenen Kationen belegt gelten. Alle Bentonite haben einen geringen Gehalt an austauschfähigen H-Ionen, der auf beginnende Hydrolyse durch das sorgfältige Auswaschen mit dest. Wasser zurückzuführen ist.

Tabelle I.
Kationenaustausch der Bentonite.
In mval/100 g bei 105° getrocknetem Bentonit.

| | S-Wert in 1 n $NH_4Cl$-Lösung bestimmt | Ausgetauschte Li-, Na... Ionen i. d. $NH_4Cl$-Lösung | (H + Al)-Wert in 1 n Ca-Azetatlösung bestimmt | T-Wert |
|---|---|---|---|---|
| Li-Bentonit*) | 98 | 96 | 3 | 101 |
| Na-Bentonit | 89 | 70 | 6 | 95 |
| K-Bentonit | 85 | 77 | 5 | 90 |
| Mg-Bentonit | 95 | 98 | 5 | 100 |
| Ca-Bentonit | 87 | 94 | 4 | 91 |
| Ba-Bentonit | 85 | 76 | 5 | 90 |

*) Der Wert wurde an bei 70° getrocknetem Li-Bentonit bestimmt und auf das Gewicht der Einwaage umgerechnet, das die Einwaage nach Trocknen auf 105° gehabt hätte.

Messung des Sedimentvolumens.

Je 2 g der getrockneten Bentonite wurden mit 50 cm³ 2 n, 0,2 n, 0,02 n und 0,004 n Lösung des gleichen Chlorids sowie mit dest. $H_2O$ in Meßzylindern

[10]) U. Hofmann und J. Endell, Angew. Chem. **52**, 708 (1939), Beih. Nr. 35.

[11]) Vgl. z. B. St. B. Hendricks, R. A. Nelson und L. T. Alexander, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1457 (1940).

[12]) U. Hofmann und K. Giese, Kolloid-Z. **87**, 21 (1939).

24 Stunden geschüttelt und dann verschlossen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Bei den hohen Sedimentvolumina des Li- und Na-Bentonits wurden 1 g Bentonit auf 100—250 cm³ Lösung gewählt. Meist war die Höhe des Sedimentes nach wenigen Tagen annähernd konstant geworden und nahm dann nach weiteren zwei Monaten nicht mehr meßbar ab. Nur bei den hohen Sedimentvolumina des Li- und Na-Bentonits und bei der Sedimentation in dest. Wasser mußte sehr viel längere Zeit gewartet werden. Hier gelten die Werte für den Stand nach mehreren Monaten.

Nach Messung des Sedimentvolumens wurde zur Röntgenuntersuchung des Schichtabstandes von dem Sediment eine genügende Menge in unten geöffnete Markröhrchen gesaugt und dann das untere Ende des Markröhrchens mit Klebwachs verschlossen, das obere Ende 3 cm von dem Sediment entfernt abgeschmolzen und mit Klebwachs gedichtet. Aus der (001)-Interferenz ergab sich der Schichtabstand $= d$ (001). Mehrfache Kontrollen gaben stets den gleichen Wert. Die Aufnahmen erfolgten mit gefilterter CuK$\alpha$-Strahlung in Kammern mit $\frac{360}{\pi}$ mm Durchmesser.

Drei nacheinander angesetzte Meßreihen gaben bei niederen Werten für Sedimentvolumen und Schichtabstand gute Übereinstimmung. Bei den hohen Werten der Alkalibentonite schwankten die Werte. Doch blieb die Differenz für den Vergleich unwesentlich.

### Messung der sichtbaren Quellung (Enslinwerte).

Das Gerät und das Verfahren sind wiederholt früher beschrieben worden[13]). Es wurden jeweils 0,05 g getrockneter Bentonit auf eine Glasfritte gebracht. Durch diese saugte der Bentonit dest. Wasser bei dem hydrostatischen Druck 0 an. Die Wasseraufnahme wurde mehrere Stunden, höchstens 48 Stunden lang, verfolgt, bis genügende Konstanz erreicht war. Das wasserführende Meßrohr des Geräts wurde durch eine lange Kapillare verschlossen, um die Verdunstung zu verzögern.

Die dazugehörigen Schichtabstände wurden durch Röntgenaufnahmen des feuchten Bentonits in der gleichen Weise wie oben gemessen.

### Messung der Wasseraufnahme über Wasserdampf.

Hierzu wurden die getrockneten Bentonite in Exsikkatoren mit Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentration gebracht und bei 15° mindestens so lange (mehrere Monate) gewartet, bis das Gewicht nach jeweils einer Woche nicht mehr zunahm. Über 40- und 60proz. Schwefelsäure wurden gleichzeitig mit Wasser befeuchtete Bentonite gestellt und entsprechend die Gewichtskonstanz abgewartet. Dann wurde der Wassergehalt durch Glühen bei 900° bestimmt. Zur Kontrolle diente die Gewichtszunahme bzw. -abnahme der Bentonite während des Stehens in den Exsikkatoren.

Es war geplant, jeweils die vollständige Adsorptionsisotherme über 15 verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen von 5—100 Proz. zu messen. Obwohl dazu mehrere Monate gewartet wurde, lagen in den meisten Fällen die an trockenem und feuchtem Bentonit gemessenen Werte weit auseinander[14]), und die Kurve des Wassergehaltes in Abhängigkeit vom Wasserdampfdruck zeigte einen unregelmäßigen Verlauf. Einigermaßen befriedigend waren nur die Werte bei Ca-Bentonit. Da also in den weitaus meisten Fällen eine sehr starke Verzögerung der Gleichgewichtseinstellung vorlag und die Werte nicht sicher als Gleichgewichtswerte angesprochen werden konnten, geben wir nur die Messungen über 40- und 60proz. Schwefelsäure wieder, die einen groben Vergleich des verschiedenen Verhaltens der Bentonite ermöglichen.

Zur Bestimmung des Schichtabstandes wurden jeweils mehrere mit den Bentoniten gefüllte Markröhrchen gleichzeitig mit den zur Wägung bestimmten Proben in die Exsikkatoren gestellt und bis zur Konstanz der Gewichtsproben dort belassen. Dann wurden die Röhrchen jeweils in Abständen von mehreren Wochen entnommen, durch Abschmelzen und Abdichten mit Wachs verschlossen und zur Röntgenaufnahme gebracht. Die Kontrollwerte stimmten überein.

### Ultramikroskopische Untersuchung der Bentonitsuspensionen.

Zur Prüfung der „Kartenhaus-Hypothese" wurde zunächst eine große Zahl von Bentonitsuspensionen mit hohem SV aus Li- und Na-Bentonit in LiCl- bzw. NaCl-Lösung sowie aus technischen hochquellfähigen Bentoniten in Leitungswasser im Dunkelfeld des Kardioid-Kondensors untersucht.

In allen Fällen zeigte die frisch aufgeschüttelte Bentonitsuspension die Bentonitteilchen in lebhafter kinetischer Bewegung und ließ bei vielen Teilchen eine starke Änderung der Helligkeit infolge der Rotation ihrer Plättchen erkennen. Wurde dagegen ein Sediment untersucht, das sich bereits mit scharfer Grenze von der Lösung getrennt hatte, so lagen die leuchtenden Teilchen fest und änderten ihre Helligkeit nicht mehr. Die kinetische Bewegung und die Rotation hatten also mit der Ausbildung des Kartenhauses aufgehört. Bei Aufrühren des Sedimentes trat wieder die Bewegung und Rotation der Teilchen in Erscheinung, um nach einiger Zeit wieder aufzuhören.

Dieser Vorgang ließ sich auch unter dem Ultramikroskop an ein und derselben Suspension verfolgen: Zum Beispiel hatten 1 g Li-Bentonit in 100 cm³ 0,02 n LiCl-Lösung nach 90 Tagen ein Sedimentvolumen von 90 cm³ ergeben. Nach 24stündigem Aufschütteln dieser Suspension zeigte eine Probe im Ultramikroskop alle Teilchen in lebhafter Bewegung und Rotation. Nach 10 Minuten war in der Beobachtungskammer der größte Teil der Teilchen zur Ruhe gekommen. Nach einer Stunde war alle Bewegung zu Ende. Die je nach ihrer Orientierung verschieden hell erscheinenden Teilchen bildeten dünne wolkenartige Aggregate, die bei sanfter Bewegung des Kammerinhaltes träge dahinflossen, ohne in Einzelbewegung zu kommen. Das Kartenhaus hatte sich also nach

[13]) U. Hofmann und J. Endell, Angew. Chem. **52**, 708 (1939).

[14]) Vgl. auch G. Keppeler, Ber. Dtsch. keram. Ges. **19**, 159 (1938).

Tabelle II. Sedimentvolumen und

| | Konzentration der Lösung | Li-Bentonit in LiCl-Lösung | | Na-Bentonit in NaCl-Lösung | |
|---|---|---|---|---|---|
| Sedimentvolumen in $cm^3/g$ trockenem Ton und Schichtabstand d (001) in Å | 2 n | 8,5 $cm^3$ | 17,5 Å | 4,3 $cm^3$ | 16,8 Å |
| | 0,2 n | 30 $cm^3$ | ∞ Å*) | 8—13 $cm^3$ | ∞ Å |
| | 0,02 n | 90 $cm^3$ | ∞ Å | 13—25 $cm^3$ | ∞ Å |
| | 0,004 n | (10 $cm^3$)**) | ∞ Å | ca. 70 $cm^3$ | ∞ Å |
| | dest. $H_2O$ | (13 $cm^3$) | ∞ Å | (9 $cm^3$) | ∞ Å |
| Wasseraufnahme aus dest. $H_2O$ in g $H_2O$/g trockenem Ton und Schichtabstand d (001) in Å | (Enslin-Wert) | 12 g | ∞ Å | 6,8 g | ∞ Å |
| Wasseraufnahme***) aus Wasserdampf bei 15° in g $H_2O$/g geglühtem Ton und Schichtabstand d (001) in Å | über 40% $H_2SO_4$ ($p H_0O = 7{,}2$ mm) | ca.0,30 g | 14,7 Å | 0,19—0,25 g | 12,8—14,7 Å |
| | über 60% $H_2SO_4$ ($p H_0O = 2{,}1$ mm) | ca.0,195 g | 12,3 Å | 0,12—0,15 g | 9,8—12,6 Å |

*) ∞ Å bedeutet, daß auf dem Film neben der Ausblendung des Primärstrahls keine (001)-Interferenz mehr zu erkennen war. d (001) liegt danach zumindest über 35 Å oder hat sehr verschiedene Werte.

**) Die eingeklammerten Zahlen bedeuten, daß die Lösung über dem abgesetzten Bentonit noch nach einem halben Jahr schwach getrübt war.

der Zerstörung durch das Schütteln in der Ruhe wieder aufgebaut und besaß dann einen verhältnismäßig festen Zusammenhalt, in dem die Teilchen sich nicht mehr einzeln bewegen konnten.

Unsere Beobachtungen geben damit dasselbe Ergebnis wie die Untersuchungen von E. A. Hauser[15]) an thixotropen Bentonitsuspensionen, bei denen auch das Aufhören der Brownschen Bewegung der Einzelteilchen nach dem Übergang des Sols in das Gel beobachtet wurde. Wenn man auch an andere Ursachen für das Aufhören der Bewegung in dem ruhenden SV denken könnte, so ist doch die ultramikroskopische Untersuchung jedenfalls auch mit unserer Vorstellung in bestem Einklang, nach der die Ausbildung eines Kartenhauses die Beständigkeit der voluminösen Sedimente bewirkt.

Ergebnis der Messung des Sedimentvolumens.

Die Messungen sind in der Tabelle II zusammengestellt. Der obere Teil bringt die Werte für das Sedimentvolumen und den Schichtabstand in Salzlösungen. In den Salzlösungen, und zwar meist bis herab zur 0,004 n Lösung, trennt sich die Suspension bald mit scharfer Grenzfläche von der klaren Lösung unter Ausbildung des charakteristischen Sedimentvolumens.

Bei den einzelnen Bentoniten geht das Sedimentvolumen mit dem Schichtabstand, also mit der innerkristallinen Quellung, in großen Zügen parallel.

Die Alkali- und Erdalkalibentonite zeigen voneinander ganz verschiedenes Verhalten.

Bei den Erdalkalibentoniten (Mg-, Ca-, Ba-) bleiben Sedimentvolumen und Schichtabstand fast unverändert, wenn die Konzentration der Salzlösung von 2 n auf 0,004 n sinkt.

Bei den Alkalibentoniten (Li-, Na- und K-) wachsen Sedimentvolumen und Schichtabstand stark an mit sinkender Konzentration der Lösung bis zur 0,004 n oder bis zur 0,02 n Lösung.

In konzentrierter Lösung (2 n) haben die Erdalkalibentonite das größere Sedimentvolumen und den größeren Schichtabstand. Nur der Li-Bentonit ist ihnen im SV noch etwas überlegen.

Erst in verdünnter Lösung überholen die Alkalibentonite das Sedimentvolumen und den Schichtabstand der Erdalkalibentonite. Die größten Werte des SV erreicht dabei der Li-Bentonit.

Da das Sedimentvolumen keinem Gleichgewicht entspricht, sondern nur durch eine Verzögerung der Sedimentation entsteht, sind die gemessenen Werte bei der Wahl anderer Verhältnisse nicht streng repro-

[15]) Siehe Fußnote 6.

Wasseraufnahme (Quellung) der Bentonite.

| K-Bentonit in KCl-Lösung | | Mg-Bentonit in $MgCl_2$-Lösung | | Ca-Bentonit in $CaCl_2$-Lösung | | Ba-Bentonit in $BaCl_2$-Lösung | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3,7 cm³ | 13 Å | 7,0 cm³ | 19,5 Å | 6,5 cm³ | 19,2 Å | 6,0 cm³ | 19,6 Å |
| 4,5 cm³ | ∞ Å | 7,0 cm³ | 20,0 Å | 6,5 cm³ | 19,5 Å | 5,8 cm³ | 19,5 Å |
| 7,8 cm³ | ∞ Å | 7,5 cm³ | 20,5 Å | 6,8 cm³ | 19,8 Å | 5,5 cm³ | 19,8 Å |
| (7 cm³) | ∞ Å | 7,5 cm³ | 20,5 Å | 6,8 cm³ | 20,0 Å | 5,5 cm³ | 20,0 Å |
| (7 cm³) | ∞ Å | 5,5 cm³ | 20,5 Å | 4,5 cm³ | 20,0 Å | 3,3 cm³ | 20,0 Å |
| 5,0 g | ∞ Å | 3,2 g | 20,5 Å | 3,0 g | 20,0 Å | 2,7 g | 20,0 Å |
| 0,21—0,25 g | 11,8—12,3 Å | 0,31—0,35 g | 15,8—15,8 Å | 0,29—0,31 g | 15,4—15,5 Å | 0,24—0,29 g | 15,3—16 Å |
| 0,10—0,13 g | 10,3—11 Å | 0,20—0,24 g | 14,3—14,3 Å | 0,18—0,21 g | 13,3—14,0 Å | 0,15—0,17 g | 12,0—12,3 Å |

***) Bei den Werten über Wasserdampf gibt jeweils die erste Zahl des Paares den Wert, der von getrocknetem Ton aus erreicht wurde, die zweite Zahl den Wert, der von über Wasser befeuchtetem Ton aus erreicht wurde. Bei Li-Bentonit wurden über 40 Proz. $H_2SO_4$ nur der Wert von trockenem Bentonit aus, über 60 Proz. $H_2SO_4$ von feuchtem Bentonit aus gemessen.

duzierbar. Insbesondere sind die hohen Sedimentvolumina des Li- und Na-Bentonits vom Verhältnis der Mengen der Lösung und des Tons abhängig und wachsen meist mit steigender Menge Lösung. Doch bleiben die hervorgehobenen Besonderheiten im Sedimentvolumen der Alkali- und der Erdalkalibentonite davon unberührt.

Daß Sedimentvolumen und Schichtabstand ungefähr parallel gehen, zeigt, daß für beide Vorgänge ähnliche Ursachen wirksam sind, indem die austauschfähigen Kationen und die Salzlösung auf beide Vorgänge gleichartig einwirken. Dagegen kann das SV im allgemeinen nicht direkt vom Schichtabstand abhängig sein. Denn die Höhe des Kartenhauses ist nicht so sehr von der innerkristallinen Volumenvergrößerung der einzelnen Montmorillonitplättchen abhängig, als vielmehr von der Zahl der Plättchen, die durch Zerteilung der Kristalle entstehen. Diese Zerteilung wird freilich um so häufiger erfolgen, je größer der mittlere Schichtabstand ist. Sehr einleuchtend ist, daß bei den Alkalibentoniten die Interferenz des Schichtabstandes (001) unmeßbar wird, wenn das SV zu den hohen Werten ansteigt, z. B. beim Li- und Na-Bentonit in 0,2 n und verdünnteren Lösungen. Wahrscheinlich ist die Zerteilung der Kristalle hier so weit fortgeschritten, daß in den Plättchen nur noch so wenige Silikatschichten zusammenhalten, daß die Interferenz nicht mehr deutlich zur Ausbildung kommt. Einleuchtend ist ebenso, daß bei den Erdalkalibentoniten beim Wechsel der Konzentration der Lösung der Schichtabstand sich ebensowenig ändert wie das Sedimentvolumen.

Das Sedimentvolumen und die innerkristalline Quellung des Bentonits zeigen also ein sehr verschiedenes Verhalten je nach der Art der austauschfähigen Kationen. Das Sedimentvolumen und die innerkristalline Quellung der Alkalibentonite werden dazu noch sehr stark durch die Konzentration der im Wasser gelösten Salze beeinflußt, auch wenn ein Kationenumtausch vermieden wird. Ihr SV erreicht erst bei sehr verdünnten Lösungen die technisch wichtigen hohen Werte.

In destilliertem Wasser unterbleibt bei allen Bentoniten die Ausbildung des charakteristischen Sedimentvolumens, dazu bei Li- und K-Bentonit auch in 0,004 n Lösung. Die Suspension trennt sich nicht mehr von der klaren Lösung, sondern wird nur nach oben allmählich dünner. Im Laufe einiger Wochen oder Monate sinkt ein dichter Absatz von Bentonit zu Boden, der, wenn die Lösung klar oder fast klar geworden

Tabelle III. Äquivalentradien der Bentonitteilchen in dest. Wasser. Gehalt an Teilchen in Prozenten des Bentonits.

| Äquivalentradius der Teilchen | $< 2\,\mu$ | $< 1\,\mu$ | $< 0{,}6\,\mu$ | $< 0{,}3\,\mu$ | $< 0{,}2\,\mu$ | $< 0{,}1\,\mu$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Li-Bentonit . . | — | — | — | 90 | 88 | 75 |
| Na-Bentonit . . | — | — | — | 87 | 84 | 73 |
| K-Bentonit . . | — | — | 72 | 67 | 60 | 20 |
| Mg-Bentonit . . | 56 | 45 | 48 | 30 | 8 | — |
| Ca-Bentonit . . | 49 | 40 | 32 | 10,5 | — | — |
| Ba-Bentonit . . | 51 | 37 | 30 | 14 | — | — |

Die Werte wurden von Frau Gerda Rüdorff gemessen.

Tabelle IV. Sedimentation von Na-Bentonit. 1 g Bentonit in 250 ccm NaCl-Lösung.

| Konzentration der Lösung / Standzeit in Tagen | Sedimentvolumen in ccm/g in NaCl-Lösung | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0,2 n | 0,02 n | 0,004 n | 0,002 n | dest. $H_2O$ |
| 1 | 13 | 40 | Suspension durchweg trübe | | |
| 3 | 13 | 31 | Suspension durchweg trübe | | |
| 7 | 13 | 28 | (115) Suspension durchweg trübe | | |
| 39 | 13 | 27 | 96 | (220/148) | (220/136) |
| 66 | 13 | 27 | 81 | (188/86/6) | (180/4) |
| 97 | 13 | 27 | 70 | (151/6) | (135/4) |
| 140 | 13 | 25 | 61 | (28/6) | (76/5) |
| 360 | 13 | 24 | 50 | (9) | (9) |

Die eingeklammerten Zahlen bedeuten, daß die Lösung über der Grenze des Sedimentes noch mehr oder weniger getrübt war. Mehrere Zahlen in der Klammer, z. B. (188/86/6), bedeuten, daß die Suspension verschieden dichte Schichten zeigte, die mit scharfer Grenze gegeneinander abgesetzt waren.

Tabelle V. Sedimentation von Ca-Bentonit. 2 g Bentonit in 50 ccm $CaCl_2$-Lösung.

| Konzentration der Lösung / Standzeit in Tagen | Sedimentvolumen in ccm/g in $CaCl_2$-Lösung | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 0,02 n | 0,004 n | 0,002 n | dest. $H_2O$ |
| 1 | 6,8 | 6,8 | (6,3) | trübe |
| 3 | 6,8 | 6,8 | 6,8 | (2,8) |
| 10 | 6,8 | 6,8 | 6,8 | (3,5) |
| 30 | 6,8 | 6,8 | 6,8 | (4,3) |
| 90 | 6,8 | 6,8 | 6,8 | (4,5) |
| 180 | 6,8 | 6,8 | 6,8 | 4,5 |
| 360 | 6,8 | 6,8 | 6,8 | 4,5 |

Die eingeklammerten Zahlen bedeuten, daß die Lösung über der Grenze des Sediments noch mehr oder weniger getrübt war.

ist, die in Tabelle II angegebenen niedrigen Werte von 3—13 cm³ pro Gramm Bentonit beträgt. Bei den Alkalibentoniten war die Grenze zwischen dem dichten Absatz und der Lösung mehr oder weniger diffus geworden, ähnlich der Ausbildung eines Sedimentationsgleichgewichtes.

Da die Sedimentation in destilliertem Wasser sich offenbar einer ungestörten Stokesschen Sedimentation nähert, wurde hier die Teilchengröße der Bentonite durch Bestimmung des Äquivalentradius nach dem Stokesschen Gesetz untersucht. Bei der ausgeprägten Plättchengestalt der Montmorillonitteilchen gibt der Äquivalentradius natürlich nur ein rohes Vergleichsmaß. Das spezifische Gewicht der Teilchen wurde etwas willkürlich zu 2,5 eingesetzt. Zur Messung wurde nach bestimmter Sedimentationszeit in bestimmten Tiefen ein aliquoter Teil der Suspension mit der Pipette entnommen, filtriert, bei 100° getrocknet und gewogen; da mit geringen Mengen Bentonit gearbeitet werden mußte (0,5—2 g in 50—100 cm³ $H_2O$), sind die Werte nicht sehr genau.

Die Tabelle III zeigt, daß die Alkalibentonite sehr viel mehr feinere Teilchen enthalten als die Erdalkalibentonite. Bei den Alkalibentoniten

wieder sind der Li- und der Na-Bentonit feiner aufgeteilt als der K-Bentonit. Da die Durchmesser der Plättchen bei allen Bentoniten dieselben sein müssen, gibt die steigende Feinheit der Teilchen ein Maß für die zunehmende Zerteilung der Montmorillonitkristalle durch die innerkristalline Quellung zu immer dünneren Plättchen. Der Vergleich mit dem SV unter den Salzlösungen, die dem dest. $H_2O$ am nächsten kommen, zeigt in befriedigender Weise, daß die Zerteilung um so weiter gegangen ist, je voluminöser das SV gefunden wurde.

Der verschiedene Verlauf der Sedimentation in konzentrierten und verdünnten Lösungen wird in Tabelle IV und V in Abhängigkeit von der Zeit für Na-Bentonit und Ca-Bentonit näher beschrieben. Diese beiden Bentonite sind besonders geeignete Beispiele, da sie das unterschiedliche Verhalten der Alkali- und Erdalkalibentonite sehr deutlich zeigen und zugleich den technisch wichtigsten Verwendungsformen des Bentonits ungefähr entsprechen.

Für Natriumbentonit ergibt sich folgendes:

Bis zu einer 0,02 n Lösung herunter erfolgt rasch die Trennung der Suspension mit scharfer Grenzfläche von der klaren Lösung. Das Sedimentvolumen wird bald annähernd konstant.

In 0,002 n Lösung und in destilliertem Wasser bleibt die Lösung trübe. Nur nimmt die Trübung mit der Zeit allmählich ab und ist oben stets geringer als unten. Am Boden sammelt sich allmählich der Bentonit zu einem dichten Absatz, der nach einem Jahr fast die ganze Menge des Bentonits in einem Volumen von ca. 9 $cm^3$ pro 1 g vereinigt hat, während die Lösung nur noch ganz schwach getrübt ist. Zwischendurch bilden sich in der trüben Lösung Zonen[16]) mit scharfer Grenzfläche aus, die nach unten zu dichter werden. Die Grenzen dieser Zonen geben die eingeklammerten Zahlen der Tabelle IV an. Sie sedimentieren bei gleicher Standzeit viel schneller als die von der Lösung getrennte Suspension in der 0,02 n und in den konzentrierten Lösungen.

In 0,004 n Lösung bleibt der Verlauf der Sedimentation in der Mitte der beiden Extreme. Es kommt erst nach einem Monat zur Abtrennung eines sehr voluminösen Sedimentes von der klaren Lösung. Dieses Sediment sinkt dann aber noch sehr beträchtlich zusammen.

In der sehr verdünnten Lösung (unter 0,004 n) kommt es offenbar in gewissem Umfange zu einer Trennung der Teilchen nach ihrer Feinheit. In den konzentrierten Lösungen wird eine Trennung der Teilchen nach ihrer Feinheit nicht so deutlich sichtbar, wenn auch das Sediment nach Ausbildung des Kartenhauses manchmal nach unten dicker zu werden scheint.

In den konzentrierten Lösungen erfolgt die Sedimentation zunächst sehr rasch, sie wird aber nach Ausbildung des Sedimentvolumens bald sehr langsam. In den sehr verdünnten Lösungen erfolgt die Sedimentation zuerst viel langsamer, sie schreitet aber unaufhaltsam fort, bis praktisch alle Bentonitteilchen dicht am Boden liegen.

Beim Ca-Bentonit (Tabelle V) zeigt sich im wesentlichen derselbe Unterschied, doch bildet sich noch in 0,002 n Lösung das charakteristische voluminöse Sediment aus. Auch erfolgt das Absetzen zum voluminösen Sediment stets viel rascher.

### Die Ursachen des Sedimentvolumens der Alkalibentonite.

Die große zeitliche Beständigkeit der technisch wichtigen voluminösen Bentonitsedimente in den nicht zu sehr verdünnten Lösungen hatten wir durch das Bild des Kartenhauses (Fig. 3) verständlich zu machen versucht. Es ist für diese Deutung nun wichtig, daß in diesen Sedimenten verbindende Kräfte zwischen den Bentonitteilchen erkennbar sind. Dies zeigte schon die Untersuchung im Ultramikroskop. Ferner ließ sich der Standzylinder mit dem Na-Bentonit-Sediment von 27 $cm^3$ in der 0,02 n Lösung und von 70 $cm^3$ in der 0,004 n Lösung (Tabelle IV) neigen, ja sogar vorsichtig umkehren und wieder zurückstellen, ohne daß der Zusammenhalt des Sedimentes nennenswert zerteilt oder das Sedimentvolumen nennenswert vergrößert wurde. Die Grenzfläche zwischen Sediment und klarer Lösung fließt beim Neigen ähnlich der Grenzfläche zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten und bleibt scharf. Manchmal werden kleine Flocken von dem Sediment abgetrennt, die sich aber rasch wieder mit der Hauptmasse vereinigen. In seltenen Fällen waren sogar dichtere Sedimente nach langer Standzeit thixotrop erstarrt, z. B. Li-Bentonit in 0,2 n Lösung. Beim Aufschütteln lange gestandener Sedimente ließen sich die Teilchen nicht sogleich wieder verteilen, sondern hafteten deutlich zu einer Gallerte zusammen. Es sind also in den lange Zeit beständigen Sedimenten Kräfte zwischen den Teilchen wirksam, die eine Anziehung bewirken und die diese miteinander verkleben, so daß das Kartenhaus zusammenhält.

Da bei den Alkali-Bentoniten alle Effekte am ausgeprägtesten sind, soll hier zuerst eine Erläuterung der Ursachen des Sedimentvolumens versucht werden:

[16]) Über diese Zonen vgl. S. Berg, Kolloid-Beih. 53, 149 (1941).

Die Grundlage für die Ausbildung der voluminösen Sedimente ist, daß zunächst beim Aufschütteln des Bentonits in der Salzlösung eine Aufteilung der Montmorillonitkristalle in dünnere und dünnste Plättchen durch die innerkristalline Quellung stattfinden kann.

Wird die Suspension darauf der Sedimentation überlassen, so erfolgt die Ausbildung des charakteristischen SV mit scharfer Grenzfläche und langdauernder Beständigkeit dann, wenn die einzelnen Plättchen beim Berühren an den Rändern miteinander zu dem Kartenhaus verkleben. Dies tritt allgemein in 2 n bis 0,02 n Lösung ein. Das SV wird um so voluminöser, in je dünnere Plättchen die Kristalle aufgeteilt waren, da der Durchmesser der Plättchen ja stets derselbe bleibt. Diese Aufteilung nimmt offenbar mit sinkender Konzentration der Lösung zu. Dies bestätigt die Röntgenuntersuchung der Sedimente insofern, als das Auftreten von (001) bei 2 n Lösung zeigt, daß in jedem Kristall noch viele Silikatschichten im Abstand von z. B. 17 Å zusammenhalten, und als das Fehlen von (001) in den verdünnteren Lösungen zeigt, daß die Aufteilung der Kristalle durch die innerkristalline Quellung sehr viel weiter fortgeschritten ist.

Verkleben die einzelnen Plättchen beim Sedimentieren nicht mehr miteinander, so unterbleibt die Ausbildung des charakteristischen SV. Der größte Teil der Bentonitplättchen gleitet vielmehr beim Sedimentieren aneinander vorbei und sammelt sich in verhältnismäßig dichter Lagerung am Boden des Gefäßes, ähnlich einer normalen Sedimentation. Dies erfolgt allgemein in den verdünntesten Lösungen von 0,002 n und weniger. Dabei trennen sich die gröberen von den feineren Teilchen. Nur die durch die Sedimentation im oberen Teil des Standzylinders zurückbleibenden feineren Teilchen werden vielleicht vorübergehend durch die anziehenden Kräfte zu einem wenig beständigen Kartenhaus zusammengehalten, worauf die vorübergehende Ausbildung der unbeständigen Zonen in der Suspension deuten könnte.

Auch in den konzentrierteren Lösungen kann es natürlich zu einer Trennung von feineren und gröberen Teilchen in gewissem Umfang kommen, bevor das Kartenhaus entstanden ist. Darauf deutet die Beobachtung, daß im Kartenhaus des Sedimentes der untere Teil gelegentlich etwas dichter erscheint als der obere Teil.

Je konzentrierter die Lösung ist, um so rascher sedimentiert der Bentonit, bis die Sedimentation durch die Ausbildung des Kartenhauses unterbrochen wird, weil die Teilchen gröber sind und vielleicht auch durch die Klebkräfte zu noch gröberen Flocken (Teilen des Kartenhauses) zusammengebunden werden.

Wir wollen jetzt versuchen, die Natur der Kräfte, die die innerkristalline Quellung und die Aufteilung der Montmorillonitkristalle bewirken, und der Kräfte, die der Aufteilung widerstreben und die sedimentierenden Teilchen verkleben, in ihren Grundzügen zu beschreiben.

### Aufteilend und abstoßend wirkende Kräfte.

Die Montmorillonitkristalle tragen an ihrer Oberfläche austauschfähige Kationen, und zwar mit 100 mval/100 g in sehr beträchtlicher Menge. Diese austauschfähigen Kationen sitzen sowohl an den Außenflächen der Kristalle wie in der durch die innerkristalline Quellung zugänglichen inneren Oberfläche zwischen den Silikatschichten. Sie bilden mit der negativ geladenen Silikatoberfläche eine elektrische Doppelschicht. Beim Zutritt einer Lösung versuchen die Kationen zu dissoziieren und sich unter dem Einfluß der Wärmebewegung von der Silikatoberfläche zu entfernen, ohne diese infolge der elektrostatischen Anziehung ganz verlassen zu können. Hierdurch entsteht eine diffuse Doppelschicht[17] [Gouy[18]), Chapman[19]), O. Stern[20])], in der die nach außen zu immer dünner werdende Kationenwolke der Silikatoberfläche gegenübersteht. Für die Ausdehnung dieser Ionenwolke gibt die Größe $\frac{1}{K}$ in der von Debye und Hückel[21]) abgeleiteten Gleichung ein Maß.

$$\frac{1}{K} = \sqrt{\frac{D \cdot k \cdot T}{8 \cdot \pi \cdot e^2 \cdot N_L} \cdot \frac{1000}{c}},$$

($D$ = Dielektrizitätskonstante, $k$ = Boltzmann-Konstante, $T$ = abs. Temperatur, $e$ = elektrische Elementarladung, $N_L$ = Loschmidtsche Zahl, $c$ = Konzentration der Lösung (NaCl) in Mol/Liter. Die Gleichung gilt für den Fall, daß die Anionen und Kationen einwertig sind.)

$\frac{1}{K}$ hat die Dimension einer Strecke. Die Größe gibt den Abstand von der Silikatoberfläche an, in dem die elektrische Ladungsdichte der diffusen Kationenwolke auf den $e$-ten Teil gesunken ist. $\frac{1}{K}$ kann also als Maß für den mittleren Abstand der Kationen von der Silikatoberfläche gelten.

---

[17]) Vgl. A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik (Leipzig 1930), 401ff., 566ff.
[18]) Gouy, C. R. Acad. Sci. **149**, 654 (1909).
[19]) Chapman, Philos. Mag. **25**, 475 (1913).
[20]) O. Stern, Z. Elektrochem. **30**, 508 (1924).
[21]) Vgl. E. Hückel, Erg. exakt. Naturwiss. **3**, 199 (1924).

Tabelle VI. Abstand der Ionen und Ausdehnung der diffusen Doppelschicht für Alkalibentonit und Alkalichloridlösung.

| Konzentration der Alkalichloridlösung $c$ in Mol/Liter | Mittlerer Abstand der Ionen in der Lösung $\cong \sqrt[3]{\frac{1000}{c} \cdot \frac{1}{2 N_L}}$ Å | Mittlere Ausdehnung der diffusen Doppelschicht = Abklingstrecke $\frac{1}{K} = \sqrt[2]{\frac{D \cdot k \cdot T}{8 \cdot \pi \cdot e^2 \cdot N_L} \cdot \frac{1000}{c}}$ Å |
|---|---|---|
| 1 | 9,4 | 3,1 |
| $10^{-1}$ | 20 | 9,7 |
| $10^{-2}$ | 44 | 31 |
| $10^{-3}$ | 94 | 97 |
| $10^{-4}$ | 200 | 310 |
| $10^{-5}$ | 440 | 970 |
| $10^{-6}$ | 940 | 3100 |

Man sieht dann aus der Gleichung und aus Tabelle VI, daß die Ausdehnung der Kationenwolke bei konstanter Temperatur durch die Konzentration der Lösung bestimmt wird und mit sinkender Konzentration der Lösung wächst. Mit sinkender Konzentration der Lösung dehnt sich also die Ionenwolke immer mehr aus. Dadurch drängt sie die Silikatoberflächen auseinander. Dies führt zur Aufweitung des Schichtabstandes im Montmorillonitkristall unter innerkristalliner Quellung und weiter zur Zerlegung des Kristalls in immer dünnere Plättchen, ja schließlich in einzelne Silikatschichten.

Für die Richtigkeit dieser Überlegung ist es allerdings die Voraussetzung, daß die Salzlösung bei der innerkristallinen Quellung zwischen die Silikatschichten eindringt. Denn es wäre auch denkbar, daß nur reines Wasser aufgenommen wird. Dies kann geprüft werden durch Untersuchung der Änderung der Salzkonzentration in der Lösung beim Aufschlämmen von trockenem Bentonit. Es ist bekannt, daß dabei eine Erhöhung der Salzkonzentration stattfindet. Es sieht so aus, als ob der Bentonit der Salzlösung reines Wasser entzieht. Man spricht darum von einer „salzfreien Wasserhaut“[22]), mit der sich die Bentonitteilchen überziehen. In Tabelle VII sind die Werte für diese der Lösung entzogene Wassermenge der Menge des innerkristallin aufgenommenen Quellungswassers gegenübergestellt. Die „salzfreie Wasserhaut“ wurde durch Bestimmung der Zunahme der Chlorionenkonzentration ermittelt. Die Werte schwanken stark, da sie als Differenzen großer Zahlen bestimmt werden müssen. Die Menge des Quellungswassers wurde aus dem Schichtabstand errechnet, unter der Annahme, daß das Wasser in Schichten von 3 Å Dicke eingelagert ist, und daß in jeder Schicht die $H_2O$-Moleküle ein Sechsecknetz mit 3 Å Kantenlänge bilden[23]). Wenn diese Annahme sich als irrig erweisen sollte, wäre eher mit höheren Wassergehalten zu rechnen.

Beim Na-Bentonit liegen die Werte für die „salzfreie Wasserhaut“ bei allen Konzentrationen niedriger als die für das Quellungswasser. Beim Ca-Bentonit sind sie nur in den verdünnteren Lösungen etwas größer. Nun muß aber ein beträchtlicher Teil der „salzfreien Wasserhaut“ auf die Außenflächen der Montmorillonit-Kristalle entfallen, da ja auch dort ein beträchtlicher Teil der austauschfähigen Kationen sitzt und ebenso Wasser angelagert werden muß wie zwischen den Silikatschichten. So ist auch bei Kaolinit, der nicht innerkristallin quillt, die „salzfreie Wasserhaut“ meßbar. Auch bei Berücksichtigung der geringen Genauigkeit der Werte für die „salzfreie Wasserhaut“ reicht ihre Menge also nicht aus, um das gesamte Quellungswasser zu liefern. Es muß vielmehr damit gerechnet werden, daß auch die Salzlösung zwischen die Silikatschichten eindringt.

Tabelle VII. „Salzfreie Wasserhaut“ und Quellungswasser.

| Konzentration der NaCl- bzw. $CaCl_2$-Lösung n | Schichtabstand d (001) in Å | Mindestmenge des innerkrist. Quellungswassers in g pro 100 g trock. Bent. | „Salzfreie Wasserhaut“ in Gramm pro 100 g trock. Bent. |
|---|---|---|---|
| | Na-Bentonit | | |
| 2 | 16,8 | 24 | 9,7<br>20 |
| 0,2 | >35 | >85 | 70<br>47<br>55<br>25 |
| 0,02 | >35 | >85 | 32<br>75 |
| | Ca-Bentonit | | |
| 2 | 19,2 | 32 | 20<br>31 |
| 0,2 | 19,5 | 33 | 32<br>43,5 |
| 0,02 | 19,8 | 34 | 40<br>0,0 |

Strenggenommen wird eine „salzfreie Wasserhaut“ an der Silikatoberfläche nicht existieren, wenn man von der Hydratation der Silikatoberfläche absieht. Vielmehr wird die Konzentration der Salz-

[22]) F. Alten und B. Kurmies, Angew. Chem. **48**, 584 (1935), Beih. Nr. 21; U. Hofmann und K. Giese, Kolloid-Z. **87**, 21 (1939).

[23]) St. B. Hendricks und M. E. Jefferson, Amer. Mineralogist **23**, 863 (1938); U. Hofmann und A. Hausdorf, Z. Kristallogr. (A) **104**, 265 (1942).

lösung in der Nähe der Silikatoberfläche um so niedriger werden, je höher dort die Konzentration der dissoziierten austauschfähigen Kationen ist, die in die Salzlösung diffundieren. Die beobachtete Erhöhung der Salzkonzentration ist also wahrscheinlich auf die Hydratation der Silikatoberfläche und den osmotischen Druck der dissoziierten austauschfähigen Kationen zurückzuführen. Bei einer solchen allmählichen Abnahme der Salzkonzentration gegen die Silikatoberfläche zu erscheint es noch sicherer, daß die Ionen der Salzlösung bei der innerkristallinen Quellung zwischen die Silikatschichten gelangen.

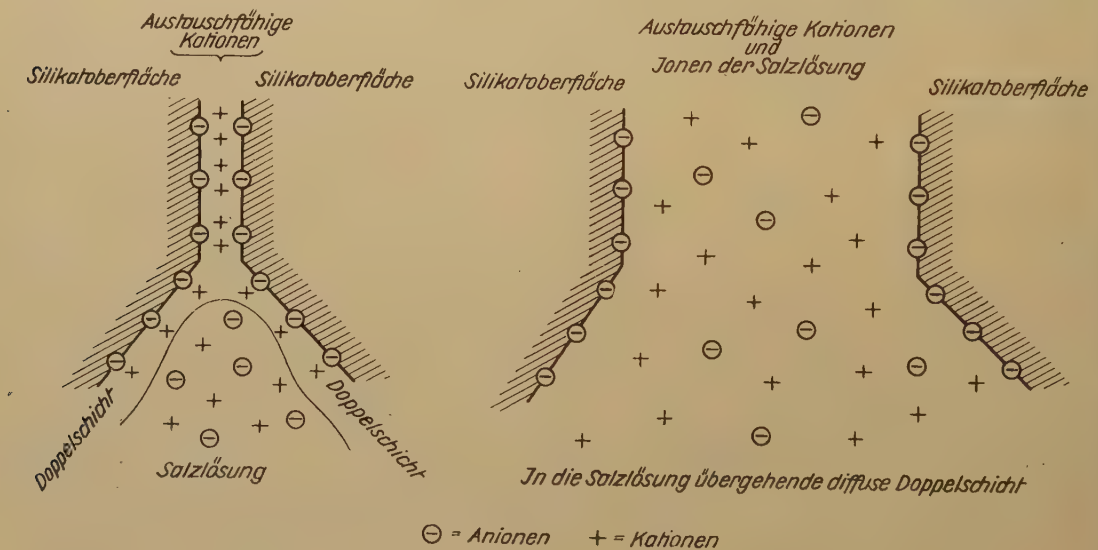
### Anziehend wirkende Kräfte.

Zwischen zwei Silikatoberflächen wirken aber auch Anziehungskräfte, die verschiedener Natur sein können. In jedem Fall nehmen sie mit dem Abstand der Silikatoberflächen voneinander ab, werden also immer schwächer, je weiter die Ionenwolken diese auseinanderdrängen.

Für die dabei sicher beträchtlich beteiligten elektrostatischen Kräfte läßt sich dies noch genauer beschreiben: Bei hoher Konzentration der Lösung wird die Ausdehnung der Kationenwolke so gering, daß die Strecke $\frac{1}{K}$ klein wird gegen den Betrag des mittleren Abstandes der Ionen voneinander, vgl. Tabelle VI. Die Silikatoberflächen können sich dann einander so stark nähern, daß es aus elektrostatischen Gründen zur Ausbildung einer angenähert regelmäßigen Anordnung der Ionen kommt, wie sie Fig. 4a im oberen Teil der Zeichnung zeigt. Bei dieser Anordnung bindet die elektrostatische Anziehung zwischen den Kationen und den entsprechenden Anionen in der Silikatoberfläche die Silikatoberflächen zusammen, weil jedes Kation von beiden Silikatoberflächen angezogen wird. Die Anordnung entspricht im Prinzip der Bindung der Silikatschichten aneinander in den Glimmern durch die Alkaliionenschicht. Sie entspricht gleichfalls der Bindung der Kieselsäureanionen in den Alkaligläsern durch die Alkaliionen[24]). Diese Bindung bewirkt (vielleicht im Verein mit anderen Kräften) im Montmorillonit-Kristall den Zusammenhalt der Silikatschichten übereinander zum Kristall und in der Suspension die Anziehung zwischen den sedimentierenden Teilchen, die zum Kartenhaus führt.

Wird mit sinkender Konzentration der Elektrolytlösung die für die Ausdehnung der Kationenwolke charakteristische Strecke $\frac{1}{K}$ groß gegenüber dem mittleren Abstand der Ionen voneinander, so kommt es nicht mehr zur Ausbildung einer Anordnung der Ionen, die zu einer Anziehung führt, wenn jetzt mit einer diffusen Verteilung der Kationen in der Lösung entsprechend der diffusen Doppelschicht gerechnet werden muß. Für die innerkristalline Quellung bedeutet dies die Zerteilung der Kristalle in die Silikatschichten, für die Sedimentation das Aneinandervorbeigleiten der Teilchen ohne Ausbildung eines beständigen voluminösen Sedimentes (Fig. 4b).

Die Tabelle VI gibt untereinander die Werte für den mittleren Abstand der Ionen in der Lösung und




a) In konzentrierter Lösung.
$1/k$ klein gegen mittleren Abstand der Ionen in der Lösung: Anziehung zwischen den Silikatoberflächen.

b) In verdünnter Lösung.
$1/k$ groß gegen mittleren Abstand der Ionen in der Lösung: Abstoßung der Silikatoberflächen voneinander.

Fig. 4. Schema der Anordnung der Kationen zwischen zwei Silikatoberflächen.
(Das Schema berücksichtigt nicht, daß der Abstand der Ionen in der verdünnten Lösung vergleichsweise viel größer ist.)

[24]) Vgl. K. Endell und H. Hellbrügge, Angew. Chem. 53, 271 (1940), Beih. Nr. 38.

für die mittlere Ausdehnung der Kationenwolke $\frac{1}{K}$ in Abhängigkeit von der molaren Konzentration der Lösung. Man sieht deutlich, wie $\frac{1}{K}$ mit sinkender Konzentration der Lösung den Wert für den mittleren Ionenabstand überholt. Auffallenderweise erfolgt dies gerade bei einer Konzentration von $10^{-3}$, also in dem Bereich, in dem bei der Sedimentation die Ausbildung des Kartenhauses wegfällt, weil die Anziehungskräfte zwischen den Bentonitteilchen zu schwach werden.

Für die Ausbildung eines lange beständigen Kartenhauses genügt es wahrscheinlich noch nicht allein, wenn die Teilchen in der Suspension sich anziehen. Die sich berührenden Teilchen dürfen auch nicht unbehindert aufeinander gleiten. Sie müssen am Berührungspunkt gleichsam miteinander verkleben. Die Ursachen dafür dürften ähnlich sein wie die Ursachen für die Reibung fester Körper aufeinander und sind wie diese schwierig zu deuten. Vielleicht wirkt hier auch eine Rauhigkeit der Plättchenränder von feinsten Dimensionen mit, die dazu führt, daß die Ränder sich ineinander verhaken.

Das Wechselspiel zwischen den anziehenden und abstoßenden Kräften beherrscht beim Bentonit die innerkristalline Quellung und das Verhalten bei der Sedimentation der Suspensionen. Für die innerkristalline Quellung sind die Kationen zwischen den Silikatschichten maßgebend, für die Ausbildung des Kartenhauses die Kationen an den Außenflächen der selbständig sedimentierenden Teilchen und darunter besonders die Kationen an den Rändern der Silikatschichten (siehe Fig. 3).

Daß die sedimentierenden Kristallplättchen sich zuerst an den Rändern miteinander verkleben und so das Kartenhaus bilden, ist einleuchtend, weil meist dort die erste Berührung erfolgt. Es kann aber noch einen besonderen Grund darin haben, daß dort die wirksamen Kräfte besonders stark sind, da hier die Dichte der austauschfähig gebundenen Kationen wahrscheinlich besonders hoch ist. U. Hofmann und J. Endell[25]) konnten zeigen, daß das Kationenaustauschvermögen eines Na-Bentonits auch nach Verlust der innerkristallinen Quellung durch Erhitzen noch etwa ein Drittel des ursprünglichen Wertes betragen kann. Die jetzt noch austauschfähigen Kationen müssen an den Außenflächen der Kristalle sitzen. Da erstens die Ausdehnung der Außenflächen klein gegen die innere Oberfläche der Silikatschichten ist, da zweitens die Basisflächen in der Außenfläche (Oberfläche der Silikatschichten) nicht wesentlich größere Kationendichten haben werden als die Oberflächen der Silikatschichten im Innern, und da drittens die Prismenflächen bei der plättchenförmigen Gestalt der Kristalle nur einen kleinen Teil der gesamten Außenflächen darstellen, muß an ihnen, also an den Rändern der Silikatschichten, die Dichte der austauschfähigen Kationen am höchsten sein.

Der Vergleich der Alkalibentonite untereinander zeigt deutlich, daß das Sedimentvolumen bei gleicher Konzentration der Salzlösung in der Reihenfolge $K < Na < Li$ stark ansteigt.

Die Deutung dieser Reihenfolge ist schwierig. In 2 n Lösung zeigt der Schichtabstand, daß die innerkristalline Quellung in der gleichen Reihenfolge zunimmt. Wie der Vergleich mit den Erdalkalibentoniten weiter unten ergibt, kann hier die Hydratation der Kationen von Einfluß sein. In den verdünnteren Lösungen läßt sich aber bei den Alkalibentoniten der Schichtabstand nicht mehr messen. Doch ist aus dem SV zu folgern, daß die Zerteilung der Kristalle in der Reihenfolge $K < Na < Li$ zunimmt, so daß beim Li-Bentonit jeweils die dünnsten Teilchen nach der Aufschüttelung zur Sedimentation kommen. Eine gewisse Parallele zeigen die Alkaligläser, bei denen bei 1500° die Viskosität in der Reihenfolge $K > Na > Li$ abnimmt, so daß also beim Li-Glas der Zusammenhalt zwischen den Ionen der Schmelze am lockersten ist[26]). Dort ist aber der Abstand zwischen den Alkaliionen und den Silikationen sehr klein, während bei der Quellung der Bentonite mit einer Aufweitung des Schichtabstandes von beträchtlich über 20 Å gerechnet werden muß, bevor der Kristall zwischen zwei Silikatschichten aufgeteilt wird. Der Zwischenraum zwischen den Silikatschichten hat dann eine Dicke von beträchtlich mehr als 10 Å und ist mit Wasser gefüllt, so daß die austauschfähigen Kationen im Mittel durch mehrere Wassermoleküle von den Silikatoberflächen getrennt sind.

Näher liegt es, an einen Zusammenhang mit der Beobachtung von Wiegner[27]) zu denken, nach der der Eintausch von Kationen aus einer Salzlösung an Ton (Großalmeroder Hafenton) in der Reihenfolge $Li < Na < K$ leichter erfolgt und umgekehrt Li am leichtesten ausgetauscht wird. Das heißt, daß die Li-Ionen am schwächsten und die K-Ionen am stärksten von der Tonoberfläche festgehalten werden. Wiegner erklärt diese Gesetzmäßigkeit mit der stärkeren Hydratation der Li-Ionen in der Lösung. Da aber auch die am Ton gebundenen Kationen bei Gegenwart der Salzlösung hydratisiert sein können, erscheint diese Erklärung nicht vollkommen befriedigend.

Es ist aber auch gar nicht zu verlangen, daß im vorliegenden Fall für den Grad der Zerteilung der Montmorillonitkristalle durch die innerkristalline Quellung das Kräftespiel zwischen den Kationen und den Silikatoberflächen leicht zu erklären wäre. Der mittlere Abstand

[25]) Siehe Fußnote 9.

[26]) K. Endell und H. Hellbrügge, Angew. Chem. 53, 271 (1940), Beih. Nr. 38; vgl. insbesondere die Abb. 15 und 16.

[27]) Vgl. G. Wiegner, Trans. III. Int. Congr. of Soil Sci. III, 1936; IX. Congr. Int. d. Quimica Madrid 1934; N. Cernescu, Dissertation Technische Hochschule (Zürich 1933), Nr. 661.

der Kationen von den Silikatoberflächen dürfte 6—10 Å betragen. Wohl kann es auch bei diesem Abstand noch zur Ausbildung einer Anordnung der Kationen nach Fig. 4a kommen, die zu einer elektrostatischen Anziehung führt, aber die feineren Unterschiede in der Wirkung der Li-, Na- und K-Ionen zwischen den Silikatoberflächen sind nicht mehr einfach zu beurteilen. Denn es ist ja auch noch unbekannt, wie die Kräfte zwischen Ionen in einer Lösung bei so kurzer Entfernung abfallen, von welcher Bedeutung z. B. der Ionenradius oder die Hydratation hierfür sind, wie weit nichtelektrostatische Kräfte eine Rolle spielen u. a. m. Die Debye-Hückelsche Theorie gilt ja nur bei mittleren Ionenabständen von über 25 Å (0,05 n Lösung)[28]).

Wenn also auch die feineren Unterschiede zwischen den Alkalibentoniten noch nicht gedeutet werden können, so geben die hier entwickelten einfachen Vorstellungen über die aufteilend und anziehend wirkenden Kräfte doch den Verlauf der Sedimentation der Alkalibentonite bei verschiedener Konzentration der Lösung richtig wieder. Darüber hinaus wird ihnen allgemein Bedeutung zukommen für die Erklärung der Peptisation und der Flockung der Kolloide.

Über das Sedimentvolumen der Erdalkali-Bentonite.

Wenn auch das SV bei den Erdalkali-Bentoniten niemals so auffallend ist wie beim Li- und Na-Bentonit, so ist doch die Besonderheit unverkennbar, daß erstens das SV und der Schichtabstand sich beim Übergang von 2 n Lösung zu 0,002 n Lösung kaum ändern und daß zweitens beide in 2 n Lösung höher sind als bei den Alkalibentoniten (mit Ausnahme des SV des Li-Bentonits).

Die geringe Änderung des SV mit der Konzentration der Lösung zeigt, daß die aufteilend wirkende Ausdehnung der diffusen Doppelschicht hier gegenüber den anziehend wirkenden Kräften wenig zur Geltung kommt, obwohl die Berechnung von $\frac{1}{K}$ für Erdalkalibentonit nur unwesentlich niedrigere Werte gibt als für Alkalibentonit z. B. in $10^{-3}$ n Lösung 79 Å statt 97 Å. Ebenso ergibt sich dies deutlich daraus, daß sogar im destillierten Wasser die Silikatschichten noch so fest zum Kristall zusammenhalten, daß eine scharfe (001)-Interferenz bei 20 Å auftritt.

Rechnet man aus dem Sedimentvolumen des Ca-Bentonits in 2—0,002 n $CaCl_2$-Lösung von rund 7 cm³/g nach dem Modell des Kartenhauses die Dicke der Bentonitplättchen aus bei einem Durchmesser von 2000 Å, so erhält man eine Dicke von 8 Silikatschichten, was mit der Schärfe der im Röntgenbild deutlich sichtbaren (001)-Interferenz verträglich ist.

Nur in destilliertem Wasser macht sich die diffuse Doppelschicht insoweit bemerkbar, als die Verklebung der sedimentierenden Teilchen zum Kartenhaus unterbleibt und eine den Stokesschen Bedingungen ähnliche Sedimentation erfolgt wie beim Alkalibentonit unter gleichen Bedingungen.

Der Unterschied zwischen den Erdalkali- und Alkalibentoniten in verdünnten Salzlösungen ist also wohl auf die größere Stärke der anziehend wirkenden Kräfte bei jenen zurückzuführen. Eine Erklärung für die größere Stärke kann freilich nicht gegeben werden.

Die elektrostatische Anziehungsenergie $\frac{e^+ \cdot e^-}{a}$ zwischen der Kationenschicht und den Silikatoberflächen (nach Fig. 4a) wäre für Erdalkali- und Alkali-Ionen bei gleichem $a$ (= Abstand von den Silikatoberflächen) gleich groß. Die die Bindung lockernde Abstoßungsenergie $\frac{e^+ \cdot e^+}{a'}$ zwischen den Kationen wäre bei den Erdalkaliionen eher größer, da die Ladung $e^+$ auf das Doppelte steigt, der Abstand $a'$ der Kationen voneinander bei Anordnung zu einer Schicht aber nur um $\sqrt{2}$ größer ist als bei den Alkaliionen.

Wieder ist wie bei den Unterschieden zwischen K-, Na- und Li-Bentonit zu beachten, daß die Kationen bei dem Schichtabstand von 20 Å in eine Wasserschicht von rund 10 Å Dicke eingebettet liegen, die eine genauere Beurteilung der wirkenden Kräfte erschwert, weil wir Verhältnisse haben, die einer so konzentrierten Salzlösung entsprechen, daß die Debye-Hückelsche Theorie nicht mehr anwendbar ist. Um so interessanter sind vielleicht für die Zukunft die eindeutigen Unterschiede, die hier zwischen der Wirkung von Alkali- und Erdalkaliionen experimentell gefunden wurden, weil sich der Schichtabstand der innerkristallinen Quellung messen ließ.

Daß in der konzentrierten Lösung (2 n) der Schichtabstand und das SV der Erdalkalibentonite höher sind als beim Na- und K-Bentonit, verlangt auch noch eine besondere Erklärung. Daß in der konzentrierten Lösung überhaupt eine innerkristalline Quellung erfolgt, zeigt, daß noch andere Kräfte wassereinlagernd wirken als die diffuse Doppelschicht, deren Ausdehnung ja hier sicher keine große Rolle mehr spielt, da $\frac{1}{K}$ ja nahezu dem Abstand dicht an der Silikatoberfläche haftender Kationen gleichkommt. Man kann hier an die Hydratation der Kationen denken, die dann z. B. bei Ca-Ionen mehr Wasser binden würde als bei Na-Ionen. H. Pallmann[29])

[28]) Vgl. F. Ebert, Handbuch der experimentellen Physik XII, 1 (Leipzig 1932), 183.

[29]) H. Pallmann, Schweiz. Arch. 5, 61 (1939).

Tabelle VIII.

Vergleich der Hydratation der Kationen mit dem SV und der Quellung bei mäßiger Quellung.

| Hydratation der Kationen nach Pallmann*) $H_2O$-Moleküle pro 2 Äquivalente | Quellung in 2 n Salzlösung | | Quellung in Wasserdampf bei 15° über 40 Proz. $H_2SO_4$ | | über 60 Proz. $H_2SO_4$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | SV. in ccm/g | d (001) in Å | g $H_2O$/g trock.Bent.** | d (001) in Å | g $H_2O$/g trock.Bent.** | d (001) in Å |
| Mg 33 | 7,0 | 19,5 | 0,26 | 15,8 | 0,16 | 14,3 |
| Ca 22 | 6,5 | 19,2 | 0,24 | 15,4 | 0,14 | 13,6 |
| Li 20 | 8,5 | 17,5 | 0,24 | 14,7 | 0,135 | 12,3 |
| Ba 17 | 6,0 | 19,6 | 0,20 | 15,6 | 0,10 | 12,2 |
| Na 10 | 4,3 | 16,8 | 0,16 | 13,8 | 0,085 | 11,2 |
| K 2 | 3,7 | 13 | 0,17 | 12,1 | 0,065 | 10,7 |

*) Berechnet aus der elektrolytischen Wanderungsgeschwindigkeit bei ∞ Verdünnung. H. Pallmann, Schweiz. Arch. 5, 61 (1939).

**) Zum besseren Vergleich wurden hier die Mittelwerte der Tabelle II auf bei 100° getrockneten Bentonit umgerechnet.

gibt für die Hydratation die Zahlen an, die in Tabelle VIII aufgeführt sind. Danach gibt der Gang der Hydratation bei den Alkali- und Erdalkalibentoniten fast durchweg dieselbe Reihenfolge wie der Schichtabstand und das SV der Bentonite in 2 n Salzlösung. Wenn auch die Hydratationszahlen nicht so sicher bekannt sind, daß sich Abschließendes sagen läßt, so scheint doch hier bei verhältnismäßig mäßiger Quellung ein Einfluß der Hydratation deutlich zu werden.

Bei der starken Quellung der Alkalibentonite in verdünnteren Salzlösungen tritt dagegen der Einfluß der Hydratation gegenüber dem Einfluß der Ausdehnung der diffusen Doppelschicht zurück.

## Die Wasseraufnahme bei der Quellung von Bentonit.

Bei der Quellung der Bentonite in Wasserdampf und in flüssigem Wasser (Enslin-Werte) zeigen sich ähnliche Unterschiede wie beim Sedimentvolumen.

Wird den Bentoniten wenig Wasser angeboten wie bei der Quellung in ungesättigtem Wasserdampf über 60- oder 40proz. Schwefelsäure, so nehmen die Erdalkalibentonite mehr Wasser auf als die Alkalibentonite mit Ausnahme des Li-Bentonits.

Wird den Bentoniten dagegen flüssiges Wasser im Enslin-Gerät angeboten, so zeigt sich das überragende Quellvermögen der Alkalibentonite, insbesondere des Li- und des Na-Bentonits.

Dieses unterschiedliche Verhalten ist schon von Kuron[30]) beschrieben worden. Die Erklärung darf wieder in denselben Ursachen gesucht werden, die oben dargelegt wurden:

Bei der Quellung in ungesättigtem Wasserdampf kommt es infolge der geringen Menge an aufgenommenem Wasser auch bei den Alkalibentoniten noch nicht zur Ausbildung einer diffusen Doppelschicht, und damit ist die Wasserbindung — wie bei der Quellung in konzentrierten Salzlösungen — bei den Erdalkalibentoniten größer als bei den Alkalibentoniten. Wieder entspricht hier die Reihenfolge der Wasserbindung recht gut den Hydratationszahlen von Pallmann (Tabelle VIII). Dieselben Unterschiede wie der Wassergehalt zeigt auch der Schichtabstand. Hier darf auch angenommen werden, daß der gesamte Quellvorgang im wesentlichen innerkristallin verläuft. Der Einfluß der Hydratation auf die innerkristaline Quellung in ungesättigtem Wasserdampf ist also wahrscheinlich.

Hendricks[31]) hat an Erdalkali- und Alkalibentoniten nach Befeuchten über Wasserdampf verschiedenen Sättigungsgrades die durch die Wasserabgabe beim Erhitzen bewirkte Verzögerung des Temperaturanstieges gemessen. Seine Werte für die Wasseraufnahme sind den unseren ähnlich. Er schließt aus den Messungen des Temperaturanstieges, daß bei den Erdalkalibentoniten von dem aufgenommenen Wasser zuerst je 6 $H_2O$-Moleküle durch Hydratation jedes Erdalkaliions und 3 $H_2O$-Moleküle durch jedes Lithiumion gebunden werden, während bei K- und Na-Bentonit sich die Kationen nicht hydratisieren sollen. Seine Deutung hebt also auch den Einfluß der Hydratation bei der Quellung im Wasserdampf hervor.

Bei der Quellung in Wasser (Enslin-Wert) nehmen die Alkalibentonite wieder sehr viel mehr Wasser auf als die Erdalkalibentonite. Dabei zerteilt bei jenen die innerkristalline Quellung die Kristalle so weitgehend, daß die (001)-Interferenz unsichtbar wird. Hier wird offenbar bei den Alkalibentoniten wieder die Ausbildung der diffusen Doppelschicht wirksam.

Die Enslin-Werte für den Wassergehalt gehen bei allen Bentoniten recht gut mit den Werten parallel, die sich für das Volumen des in dest. Wasser abgesetzten Bentonits ergeben haben. Zählt

[30]) H. Kuron, Kolloid-Beih. 36, 219 u. ff. (1932).

[31]) St. B. Hendricks, Nelson und Alexander, loc. cit.

man zum richtigen Vergleich zum Enslin-Wert das Volumen des trockenen Bentonits (rund 0,4 $cm^3/g$) hinzu, so kommen sich die Werte noch näher. Diese Übereinstimmung paßt gut zu der Annahme, daß bei der Sedimentation in destilliertem Wasser die Ausbildung eines Kartenhauses im wesentlichen unterbleibt. Infolgedessen lagern sich die Bentonitplättchen am Boden des Gefäßes ungefähr parallel und so dicht zusammen, wie es der Platzbedarf der diffusen Doppelschicht oder das durch Hydratation und andere Ursachen gebundene Wasser gestatten. Denselben Platz beansprucht aber auch das Wasser, das beim Enslin-Wert aufgenommen wird, da die Ursachen für seine Bindung dieselben sind. Dazu kommt für den Absatz in dest. $H_2O$ noch eine gewisse Vergrößerung des Volumens, wenn es zur Ausbildung eines Sedimentationsgleichgewichtes mit diffuser Grenzschicht kommt, da dann ein Teil der Bentonitplättchen durch die Brownsche Bewegung in die Höhe gehoben wird. Abgesehen davon kann sich aber hier ein echtes Gleichgewicht abzeichnen, das bei der Sedimentation von der Seite der größten Aufteilung her, beim Enslin-Wert von der dichtesten Packung im trocknen Bentonit her, soweit wie möglich erreicht wird. (Es paßt gut dazu, daß auch beim Zentrifugieren einer voluminösen Na-Bentonitsuspension ähnliche Werte wie 5 oder 8 $cm^3/g$ Bentonit erhalten werden.)

Bei den Erdalkalibentoniten läßt sich aus dem Schichtabstand ungefähr die Menge Wasser berechnen, die innerkristallin zwischen den Silikatschichten gebunden ist (vgl. Tabelle VII). Dies ergibt bei einem Schichtabstand von 20 Å ungefähr 0,4 g $H_2O$ pro Gramm Bentonit. Im Quellungsgleichgewicht mit flüssigem Wasser im Enslin-Gerät ist also nur ein kleiner Teil des aufgenommenen Wassers innerkristallin gebunden. Dies zeigt wieder die wesentliche Beteiligung der an den Außenflächen der Kristalle gebundenen Kationen bei dieser Quellung.

### Das Wasser der innerkristallinen Quellung.

Bei mäßigen Graden der innerkristallinen Quellung im ungesättigtem Wasserdampf, in konzentrierten Salzlösungen und überhaupt bei der Quellung der Erdalkalibentonite sprach der Vergleich der verschiedenen Bentonite für einen Einfluß der Hydratation der austauschfähigen Kationen. Nun beträgt die Menge Wasser, die unter diesen Umständen zwischen die Silikatschichten aufgenommen wird, z. B. bei einem Schichtabstand von 20 Å, vermutlich rund 0,4 g $H_2O$ pro 1 g Bentonit. Rechnet man nach U. Hofmann und J. Endell[32]) damit, daß etwa $^2/_3$ der austauschfähigen Kationen zwischen den Silikatschichten gebunden sind (= 67 mval/100g), so würden auf jedes dieser Ca-, Mg- oder Ba-Ionen zwischen den Silikatschichten rund 60 Moleküle $H_2O$ kommen. Wenn auch die Hydratationszahlen von Pallmann (Tabelle VIII) keineswegs absolute unveränderliche Werte bedeuten, gewinnt man doch den Eindruck, daß mehr $H_2O$-Moleküle eingelagert werden, als zur Hydratation der Erdalkaliionen gebraucht werden. Es ist auch durchaus verständlich, daß noch andere Ursachen bei der Einlagerung des Wassers eine Rolle spielen. So werden außer den Kationen auch die Silikatoberflächen durch Hydratation Wasser anlagern. Weiteres Wasser kann zur Ausfüllung von Hohlräumen zwischen den hydratisierten Kationen eintreten. Auch treibt das Bestreben der diffusen Doppelschicht, sich auszudehnen, die Silikatschichten auseinander und führt zur erhöhten Einlagerung von Wasser. Dieser Einfluß scheint aber erst bei höheren Graden der innerkristallinen Quellung bei den Alkalibentoniten von besonderer Bedeutung zu sein.

Vielleicht ist der Einfluß der Hydratationszahlen der Kationen bei mäßigen Graden der innerkristallinen Quellung so zu erklären, daß die Hydratation der Kationen den größten Platz senkrecht zu den Silikatschichten benötigt und so bei der Aufweitung des Schichtabstandes am augenfälligsten mitwirkt.

Dann wäre es allerdings richtiger, zum Vergleich in Tabelle VIII die Hydratationszahlen pro Kation heranzuziehen, statt pro Äquivalent, wie es dort geschah. Die Werte für die Erdalkaliionen wären dann zu verdoppeln. Bei der Unsicherheit der Hydratationszahlen kann man sich aber auch in diesem Falle passende Werte aussuchen, z. B. die für die innere Solvathülle geltenden Zahlen bei K. L. Wolf, Theoretische Chemie, Teil 3 (Leipzig 1943), Seite 603.

Bei der endgültigen Bindung des zwischen die Silikatschichten aufgenommenen Wassers werden wahrscheinlich Wasserstoffbrücken zwischen den $H_2O$-Molekülen untereinander, sowie zwischen den $H_2O$-Molekülen und der Silikatoberfläche eine Rolle spielen, worauf Hendricks[33]) hingewiesen hat und wofür die Messung der Ultrarotabsorption von Buswell[34]) spricht.

Der Zustand zwischen den Silikatschichten ähnelt dem Bild einer Ionenlösung, in der ja auch einerseits die Ionen durch $H_2O$-Moleküle hydratisiert sind und andererseits die Wassermoleküle durch Wasserstoffbrücken miteinander zu einer quarzähnlichen Struktur verbunden sind. Nur sind hier noch dazu die $H_2O$-Moleküle vorwiegend schichtartig ausgerichtet durch die Einwirkung der das Wasser einschließenden Silikatschichten.

[32]) Siehe Fußnote 9.

[33]) St. B. Hendricks und M. E. Jefferson, Amer. Mineralogist **23**, 863 (1938).

[34]) A. M. Buswell, K. Krebs, W. H. Rodebush und B. F. Dudenbostel, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2603 (1937); **63**, 2554 (1941).

Zusammenfassung.

Die hohen Sedimentvolumina (SV) hochquellfähiger Bentonite von rund 50 $cm^3/g$ entsprechen nicht einem Gleichgewichtszustand. Sie sind durch eine Verzögerung der Sedimentation infolge der Ausbildung eines Kartenhausgerüstes aus den Bentonitplättchen bewirkt. Nach Ausbildung des Kartenhauses kommt die Brownsche Bewegung der Bentonitteilchen zur Ruhe.

Das SV ist außer von der Art der austauschfähigen Kationen auch von der Konzentration der im Wasser gelösten Salze abhängig.

Zur Klärung dieses Einflusses wurden Li-, Na-, K-, Mg-, Ca- und Ba-Bentonit in Lösungen der Chloride der gleichen Kationen untersucht. Beim Li-Bentonit nahm der T-Wert bereits beim Trocknen bei 110° auf 55 mval/100 g ab. Er wurde darum nach Trocknen auf nur 70° untersucht.

Das SV der Erdalkalibentonite ist von der Konzentration der Salzlösung nahezu unabhängig. Das SV der Alkalibentonite wächst mit sinkender Konzentration der Salzlösung und überholt bei verdünnten Lösungen das SV der Erdalkalibentonite.

Das SV ist um so höher, in je dünnere Plättchen die Bentonitkristalle im Verlauf der innerkristallinen Quellung durch die diffuse Doppelschicht der dissoziierten austauschfähigen Kationen zerteilt werden, und wächst darum bei den Alkalibentoniten mit der Ausdehnung der diffusen Doppelschicht mit sinkender Konzentration der Salzlösung.

Zur Ausbildung eines beständigen SV kann es aber nur kommen, wenn die sedimentierenden Plättchen an den Berührungsstellen zum Kartenhaus verklebt werden. Hierfür spielt die aus einer geordneten Verteilung der Kationen zwischen den Silikatoberflächen folgende elektrostatische Anziehung eine wichtige Rolle. Diese Anziehungskräfte nehmen mit wachsender Ausdehnung der diffusen Doppelschicht ab.

In reinem Wasser unterbleibt darum die Ausbildung des Kartenhauses. Die sedimentierenden Teilchen gleiten aneinander vorbei und setzen sich dicht am Boden des Gefäßes ab.

Die Anziehungskräfte wirken zugleich der Zerteilung der Kristalle im Verlauf der innerkristallinen Quellung entgegen. Diese Zerteilung wächst bei den Alkalibentoniten in der Reihenfolge $K < Na < Li$.

Bei den Erdalkalibentoniten überwiegen die Anziehungskräfte den Einfluß der diffusen Doppelschicht so stark, daß der Schichtabstand auch in dest. $H_2O$ nicht nennenswert größer ist als in konzentrierten Salzlösungen.

Bei geringen Graden der innerkristallinen Quellung (in konzentrierten Salzlösungen und bei der Quellung in Wasserdampf) scheint bei allen Bentoniten an Stelle der diffusen Doppelschicht die Hydratation der Kationen einen deutlichen Einfluß auf die Aufweitung des Schichtabstandes und die Menge des innerkristallin eingelagerten Wassers auszuüben. Hier gilt im wesentlichen die Reihenfolge $Mg > Ca > Li > Ba > Na > K$ für die Quellung bzw. für das SV.

Neben der Hydratation der Kationen dürften für die Bindung des innerkristallin aufgenommenen Wassers auch die Hydratation der Silikatoberflächen und Wasserstoffbrücken zwischen den $H_2O$-Molekülen eine Rolle spielen.

* * *

An den Überlegungen zu dieser Arbeit war Herr C. Wagner, Darmstadt, maßgebend beteiligt. Auch Herrn K. Neumann, Gießen, Herrn F. Ebert und Herrn W. Rüdorff, Wien, sind wir für manchen Rat und Hinweis zu großem Dank verpflichtet.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte uns durch Überlassung von Röntgengeräten.

*Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien (Direktor: Prof. Dr. U. Hofmann).*

# Zur Formel des Graphitoxyds.

*Von Gerhard Ruess (Wien).* (Eingegangen am 28. November 1944)

Für das Graphitoxyd beziehungsweise die Graphitsäure hat H. Thiele (1) eine Formel $n(C_6(OH)_3)$ aufgestellt, der nach seiner Meinung allgemeine Gültigkeit zukommen soll. Demgegenüber haben U. Hofmann und Mitarbeiter (2) für das Graphitoxyd keine einheitliche stöchiometrische Zusammensetzung feststellen können, sondern fast immer wesentlich niedrigere Wasserstoffwerte, als sie der Thieleschen Formel zukommen, und bei hochoxydierten Präparaten höhere Sauerstoffgehalte gefunden. Da die Wasserstoffwerte je nach der Trocknung des Graphitoxyds in weiten Grenzen schwanken können, ohne daß die übrigen Eigenschaften des Graphitoxyds sich ändern, hat U. Hofmann (2) zur Kennzeichnung des Graphitoxyds den Oxydationsgrad gewählt, das heißt das Atomverhältnis C:O unter Abzug des bei der Verbrennung gebildeten Wassers, ohne Rücksicht darauf, ob das Wasser molekular zwischen die Schicht-

ebenen eingelagert ist, oder ob es teilweise chemisch gebundenen Hydroxylgruppen entstammt.

Zuletzt hat U. Hofmann (3) zu der Frage der Formel des Graphitoxyds Stellung genommen und kurz die Gründe zusammengefaßt, die gegen die Allgemeingültigkeit der Thieleschen Formel für das Graphitoxyd sprechen und nahelegen, daß die Analysen von Thiele durch festgehaltene organische Auswaschflüssigkeit beeinflußt sind. Da es trotz der Güte dieser Gründe nicht ganz ausgeschlossen schien, daß bei dem Thieleschen Verfahren der Darstellung und Reinigung ein Präparat mit besonders hohem Gehalt an OH-Gruppen, vielleicht sogar ein Graphithydroxyd entstehen könnte, schien eine besonders sorgfältige Prüfung der Darstellungsverfahren nach U. Hofmann beziehungsweise nach Thiele von Interesse.

## Darstellung der Graphitoxyde.

Als Ausgangsmaterial dienten folgende Graphitsorten:

1. Zur Darstellung der Präparate 1 und 4. Grobkristalliner Flockengraphit S 40 (Kropfmühl), Siebfraktion zwischen 900 und 2500 Maschen, Flockengröße 0,2 bis 0,3 mm. Asche 0,2 Proz.
2. Zur Darstellung von Präparat 2. Graphit „Merck" Siebfraktion 4900 bis 16900 Maschen. Korngröße 0,04 bis 0,06 mm. Asche 2,0 Proz.
3. Zur Darstellung von Präparat 3 und 5. Graphit Purity (Kropfmühl), Korngröße unter 0,01 mm. Asche 0,04 Proz.
4. Zur Darstellung von Präparat 6. Ceylongraphit (Schering) in Stücken feinst vermahlen, Siebfraktion unter 4900 Maschen, Korngröße unter 0,06 mm. Asche 1,3 Proz.

Sämtliche Graphite wurden vor der Verwendung mit 15proz. Salzsäure am Rückflußkühler 4 Stunden gekocht und anschließend mit Salzsäure bis zum Verschwinden der Eisenreaktion mit Kaliumrhodanid gewaschen. Der Ceylongraphit wurde noch dreimal mit Flußsäure abgeraucht. Die aufgeführten Aschegehalte gelten nach dieser Reinigung.

Die Darstellung der Graphitoxyde erfolgte nach der von Staudenmayer (4) angegebenen Methode durch Oxydation mit $KClO_3$ in konz. Schwefel- und Salpetersäure. So wurden z. B. je 20 g Graphit in einer Mischung von 350 ccm konz. Schwefel- und 175 ccm konz. Salpetersäure aufgeschlämmt und 230 g $KClO_3$ bei Zimmertemperatur in kleinen Mengen eingetragen, von Zeit zu Zeit durchgerührt und im übrigen sich selbst überlassen. Mechanisches dauerndes Rühren erwies sich als nicht zweckmäßig, da dadurch das entstehende Chlordioxyd aus der Mischung herausgerührt wird und die Oxydation langsamer verläuft. Im gleichen Sinne wirkt Erwärmen, das die Oxydation verzögert.

Die Graphite „Merck" und „Purity", waren so in etwa 10 Tagen völlig oxydiert. Etwas längere Zeit benötigte der Ceylongraphit, während beim grobkristallinen Graphit S 40 in einem Fall die Oxydation mit neuem Säuregemisch und $KClO_3$ wiederholt werden mußte. In jedem Falle wurde die Oxydation erst beendet, wenn ein herausgenommener Tropfen des Graphitoxyd-Säuregemisches unter dem Mikroskop keinen Graphit, sondern nur mehr grüne und durchscheinende Teilchen enthielt.

## Reinigung der Graphitoxyde.

Graphitoxyd hält auf Grund seiner innerkristallinen Quellung und seines hohen Adsorptionsvermögens hartnäckig fremde Verunreinigungen fest, die die Analysenergebnisse erheblich verfälschen können. Es wurden daher in der vorliegenden Arbeit die verschiedensten Methoden zur Reinigung angewandt.

Von den Suspensionen der Präparate 1, 2 und 3 in der Schwefel-Salpetersäuremischung wurde nach beendeter Oxydation jeweils die eine Hälfte in 3 Liter Wasser ausgegossen. Nach etwa zwanzigmaligem Absitzenlassen und Dekantieren blieb das überstehende Wasser neutral gegen Lackmus; die Graphitoxyde setzten sich nur mehr sehr langsam und unvollständig ab und bildeten eine dunkelbraune Suspension. Das höchste Sedimentvolumen zeigt das aus dem grobkristallinen Graphit S 40 hergestellte Präparat, das sich bei neutraler Reaktion des Waschwassers auch bei wochenlangem Stehen nicht absetzte.

Versuche zum Vergleich der Sedimentvolumina von gröber und feiner kristallinem Graphitoxyd bestätigen diese Beobachtung. Je ca. 0,5 g von Präparat 4/W (hergestellt aus grobkristallinem Flockengraphit S 40, Siebfraktion 900/2500 Maschen) und 6/W (Ceylongraphit, Siebfraktion unter 4900 Maschen) wurden mit je 50 ccm 0,5 n Natriumbikarbonatlösung 24 Stunden geschüttelt und dann sich selbst überlassen. Das nach einer Standzeit von 2—3 Tagen konstante Sedimentvolumen betrug für Präparat 4/W = 17 cm/g, für Präparat 6/W 12 ccm/g. In 0,2 n Natriumbikarbonatlösung zeigt Präparat 4/W nach einer Standzeit von etwa 8—10 Tagen ein Sedimentvolumen von 58 ccm/g, Präparat 6/W nur 45 ccm/g (Tabelle I).

Tabelle I.
Sedimentvolumina von Graphitoxyd.

| Graphit und Siebfraktion | Präparat | Sedimentvolumina in $NaHCO_3$-Lösung 0,5 n ccm/g | 0,2 n ccm/g |
|---|---|---|---|
| S 40 900/2500 . | 4/W | 17 | 58 |
| Ceylon 4900 . | 6/W | 12 | 45 |

U. Hofmann (5) hat die ungewöhnlich hohen Sedimentvolumina von Bentoniten durch die Bildung eines einem „Kartenhaus" ähnlichen, sperrigen Gerüstes zu erklären versucht, das aus einzelnen, sich gegenseitig nur mit den Kanten und Ecken berührenden dünnen Plättchen, ja vielleicht aus einzelnen Silikatschichten besteht.

Das Graphitoxyd erleidet ebenfalls infolge seiner innerkristallinen Quellung, insbesondere in gewissen $p_H$-Bereichen, eine weitgehende Aufteilung in immer dünnere Schichtebenenpakete, ohne daß die Größe der Schichtebenen selbst sich ändert. Ein aus solchen dünnen Plättchen bestehendes „Kartenhaus" wird nun bei gleichfeiner Aufteilung begreiflicherweise desto höher sein müssen, je größer die Fläche der Plättchen ist. Daher zeigt das aus großen Graphitkristallen hergestellte Graphitoxyd 4/W ein höheres Sedimentvolumen als das aus feinerem Graphit hergestellte 6/W.

Die hier in 0,2 n Natriumbikarbonatlösung gemessenen Sedimentvolumina von Graphitoxyd stellen aber keineswegs die Grenze für die infolge der innerkristallinen Quellung erfolgende Aufteilung des Graphitoxyds dar, da die Salzkonzentration der Lösung der Aufteilung entgegenwirkt (5). Beim Schütteln mit stark verdünnter Ammoniaklösung erhält man z. B. sehr beständige kolloide Lösungen von Graphitoxyd, wie sie wahrscheinlich der vollständigen Aufteilung in einzelne Graphitoxydschichtebenen entsprechen.

Die beim Waschen entstandenen Graphitoxydsuspensionen wurden dann bei 70° eingetrocknet. Es hinterblieb ein papierartiges zähes Produkt. Dieses wurde anschließend in der Kugelmühle gemahlen, bei 70° im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und über Phosphorpentoxyd im Vakuum aufbewahrt. Dabei gab das Graphitoxyd sehr langsam noch geringe Wassermengen ab, erst nach 3 bis 4 Wochen konnte Konstanz des Gewichtes über eine Woche erzielt werden.

Die so gewaschenen Präparate werden im folgenden mit 1/W, 2/W, 3/W, je nach dem Ausgangsgraphit, bezeichnet.

Die zweite Hälfte der Suspensionen von 1, 2 und 3 wurde auf einer Glasfritte abgesaugt und genau nach der von Thiele (1) angegebenen Reinigungsvorschrift weiterbehandelt. Nach dem Auswaschen der Graphitoxyde mit heißer konz. Salpetersäure bis zum Verschwinden der Sulfatreaktion wurde mit einer Mischung von Eisessig mit 10 proz. Essigsäureanhydrid bis zum Verschwinden der Nitratreaktion gewaschen. Anschließend wurden die Graphitoxyde bis zum Verschwinden des Essigsäuregeruches in wasserfreiem Äther aufgeschlämmt und dekantiert, die Hauptmenge des Äthers im Stickstoffstrom entfernt und anschließend bei 70° im Hochvakuum getrocknet. Diese Produkte waren leichter zerteilbar als die mit Wasser gewaschenen Präparate. Gewichtskonstanz wurde dabei erst nach 70- bis 90stündiger Behandlung im Hochvakuum erreicht. Die so behandelten Präparate wurden ebenfalls über Phosphorpentoxyd aufbewahrt, sie werden im folgenden mit 1/Ae, 2/Ae, 3/Ae bezeichnet.

Präparat 4 und 5 wurden in je 5 Liter Wasser ausgegossen, durch etwa 10maliges Dekantieren mit Wasser gereinigt, bis sich das Graphitoxyd nur mehr schwer absetzte, und anschließend im Schnelldialysator dialysiert, bis das Außenwasser keine Sulfatreaktion mehr zeigte, was nach 4—5tägigem Dialysieren der Fall war. Präparat 6 wurde nach der Oxydation zuerst mit konzentrierter und darauf mit 3proz. Salpetersäure bis zum Verschwinden der Sulfatreaktion und schließlich mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gegen Lackmus gewaschen. Die Präparate 4, 5 und 6 wurden in genau derselben Weise, wie sie bei Präparat 1/W und 2/W beschrieben wurde, bei 70° und über $P_2O_5$ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, doch wurden diese Präparate nach dem ersten Trocknen in der Kugelmühle so vermahlen, daß sie vollständig durch ein Sieb von 4900 Maschen/cm² gesiebt werden konnten. Ca. 0,3 g der Präparate 4, 5 und 6 wurden nach dem Waschen und Trocknen mit je 100 ccm Wasser 24 Stunden geschüttelt und in dem durch die Zentrifuge abgetrennten Waschwasser mit $BaCl_2$ bzw. Diphenylamin auf die Anwesenheit von $H_2SO_4$ bzw. $HNO_3$ geprüft. Dabei zeigten die durch Dialysieren gereinigten Präparate 4 und 5 deutlich $H_2SO_4$-Reaktion, während das durch Dekantieren mit $HNO_3$ bis zur $H_2SO_4$-Freiheit des Waschwassers gereinigte Präparat 6 keine Fällung mit $BaCl_2$ ergab. $HNO_3$ war in keinem Fall mit Diphenylamin festzustellen.

Die von Thiele beschriebene Änderung der Farbe der Graphitoxyde in den verschiedenen Waschflüssigkeiten konnte ebenfalls beobachtet werden. Die blaugrüne Suspension der Graphitoxyde in der Nitriersäure wurde beim Waschen mit Wasser mit sinkendem Säuregehalt mehr und mehr hellbraun, mit zunehmender Quellung dunkler, und nach dem Waschen, Trocknen und Zerkleinern wurden die genügend mit Wasser gewaschenen Graphitoxyde alle dunkelbraun bis schwarz. Beim Auswaschen mit heißer Salpetersäure änderte sich die blaugrüne Farbe der Suspension in dunkelgrün, in der Mischung von Essigsäure mit 10 Proz. Essigsäureanhydrid in schmutzig braun, im Äther schließlich in rotbraun. Nach dem Trocknen wurden aber auch diese Graphitoxyde braun, allerdings etwas heller als die mit Wasser gewaschenen Präparate.

## Röntgenuntersuchung.

Zur Identifizierung und Kontrolle der Reinheit und Trocknung der Präparate wurden Röntgenaufnahmen angefertigt. Die Präparate wurden in Glaskapillaren (Markröhrchen) gefüllt und in Debye-Scherrer-Kameras von 57,3 mm Durchmesser mit CuKα-Strahlung aufgenommen.

Das Röntgenbild des Graphitoxyds ist äußerst charakteristisch und erlaubt infolge der geringen Anzahl von Interferenzen sehr gut das Erkennen von Verunreinigungen. So konnten z. B. bei den Aufnahmen der Präparate aus Graphit „Merck" deutlich Interferenzen von Quarz erkannt werden, obwohl der Aschegehalt des Ausgangsgraphits nur 2 Proz. betrug. Da

Thiele (1) vermutet, daß Auswaschen mit Wasser allein nicht imstande sei, die großen Mengen bei der Oxydation entstehender Mellithsäure bzw. mellithsauren Kaliums, die in Wasser schwer löslich sind, zu entfernen, und daß dadurch die verschiedenen Analysenresultate, insbesondere der abnehmende Kohlenstoffgehalt bei längerer Oxydation erklärt werden können, wurden Röntgenaufnahmen von Mellithsäure (Kahlbaum-Präparat) und neutralem mellithsaurem Kalium hergestellt. Beide ergeben linienreiche Diagramme, in denen die Interferenzen größter Intensität mit keiner Interferenz des Graphitoxyds zusammenfallen, so daß größere Mengen solcher Beimengungen im Röntgenbild leicht erkannt werden müssen. Als Probe darauf wurde Graphitoxyd 3/Ae in wässeriger Suspension mit einer Lösung von Mellithsäure vermischt, so daß etwa 5 Proz. Mellithsäure, auf trockenes Graphitoxyd bezogen, in der Mischung vorhanden waren. Nach dem Eintrocknen zeigte die Röntgenaufnahme noch deutlich erkennbar die stärksten Interferenzen der Mellithsäure. Es ist also noch möglich, 5 Proz. beigemengte Mellithsäure im Röntgenbild des Graphitoxyds einwandfrei zu erkennen.

Bei den Präparaten 1/Ae und 2/Ae, die genau nach der Thieleschen Vorschrift mit heißer Salpetersäure, Essigsäure und Äther ausgewaschen worden waren, waren im Röntgenbild deutlich die Interferenzen einer fremden Substanz zu erkennen, die sich auch bei tagelangem Auswaschen mit Äther nicht entfernen ließ. Durch Auswaschen mit Wasser hingegen wurde die Verunreinigung, wie die Röntgenaufnahme zeigte, völlig entfernt und ließ sich nach Eindampfen des Waschwassers als weiße Kristalle erhalten, die im Röntgenbild einwandfrei die Interferenzen der Beimengung zeigten. Quantitativ waren in 1/Ae 19,7 Proz., in 2/Ae 24,6 Proz., also beträchtliche Mengen der Verunreinigung enthalten. Diese Beimengung konnte durch Analyse und Röntgenbild als Kaliumperchlorat identifiziert werden, das ja weder in konz. Salpetersäure noch in Essigsäure oder Äther nennenswert löslich ist und daher durch die angewendete Reinigung nicht aus dem Graphitoxyd entfernt worden war. Wenn das Auftreten von Kaliumperchlorat in so großen Mengen vielleicht auch eine Einzelerscheinung ist, so zeigt dies doch, wie wenig die Reinigungsmethode nach Thiele als absolut sicher zu bezeichnen ist, um reines Graphitoxyd zu erhalten. Die beiden Präparate 1/Ae und 2/Ae mußten daher neuerlich mit Wasser ausgewaschen werden und werden im folgenden mit 1/Ae/W und 2/Ae/W bezeichnet. Sie ließen jetzt ebenso wie alle anderen Präparate im Röntgenbild nur die Interferenzen des Graphitoxyds und keine Verunreinigung erkennen.

Röntgenaufnahmen der verschiedenfarbigen Formen des Graphitoxyds während des Auswaschens nach Thiele zeigten in allen Fällen völlige Identität zwischen den einzelnen Stufen mit nur geringem Unterschied in der innerkristallinen Quellung in der Waschflüssigkeit. In der konz. Salpetersäure war der Schichtabstand [bestimmt aus der (001) Interferenz] auf 12,6 Å, in der Essigsäure ebenfalls auf 12,6 Å und in Äther nur mehr auf 8,4 Å aufgeweitet gegenüber einer Quellung in Wasser bis auf etwa 11 Å. Die Quellung in konz. Säuren ist also stärker als in Wasser.

Bei den Röntgenaufnahmen der trockenen Graphitoxyde wurde besonders vorsichtig vorgegangen, da das Graphitoxyd aus der Luft sehr leicht Feuchtigkeit aufnimmt. Um Wasseraufnahme beim Umfüllen zu vermeiden, wurden die völlig getrockneten, fein gepulverten Präparate in die Glasröhrchen eingefüllt und in den Röhrchen einmal durch 30 Tage über Phosphorpentoxyd im Vakuum aufbewahrt, das andere Mal 24 Stunden bei 70° im Trockenschrank und anschließend 10 Tage über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet. Zur Aufnahme wurden die Präparate rasch aus dem Exsikkator genommen, abgeschmolzen und die Abschmelzstelle mit Wachs gedichtet. Die bei 70° nachgetrockneten Präparate zeigen keinen wesentlichen Unterschied im Schichtabstand gegenüber den nur über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrockneten Präparaten. Die Werte für den Schichtabstand zeigt Tabelle II.

Tabelle II.
Schichtabstand der Graphitoxyde.

| Präparat | d(001) | Å | Präparat | d(001) | Å |
|---|---|---|---|---|---|
| 1/W | 6,1 | 6,1 | 1/Ae | 6,8 | 6,9 |
| 2/W | 6,1 | 6,1 | 2/Ae | 7,0 | 7,4 |
| 3/W | 6,1 | 6,1 | 3/Ae | 6,7 | 6,9 |
| 4/W | 6,2 | 6,3 | 1/Ae/W | 6,2 | 6,1 |
| 5/W | 6,3 | 6,4 | 2/Ae/W | 6,2 | 6,4 |
| 6/W | 6,2 | 6,3 | | | |

Während alle mit Wasser ausgewaschenen Graphitoxyde nach bestem Trocknen bei 70° im Schichtabstand von 6,1 bis 6,4 Å untereinander und mit den früheren Bestimmungen von U. Hofmann und Mitarbeitern (2) an bei 100° getrockneten Präparaten gut übereinstimmen, zeigten alle nach Thiele ausgewaschenen Präparate größeren Schichtabstand von 6,8 bis 7,4 Å, der auch bei sorgfältigstem Trocknen nie den Wert der mit Wasser gewaschenen Präparate erreichte. Wurden aber diese Präparate nachträglich mit Wasser gewaschen und getrocknet (1/Ae/W und 2/Ae/W), so wurde der gleiche kleinere Schichtabstand gefunden wie bei den ursprünglich mit Wasser gewaschenen Graphitoxyden.

Da die mit Essigsäure und Äther gewaschenen Präparate 1/Ae, 2/Ae, 3/Ae auch nach tage-

langem Auswaschen mit Äther beim Verpuffen doch wieder deutlich Essigsäuregeruch aufwiesen, ist diese Aufweitung wohl durch die Essigsäure bedingt, die sich durch Waschen mit Äther nicht völlig entfernen läßt. Es ist möglich, wie später gezeigt werden soll, daß teilweise Azetylierung der Hydroxylgruppen eintritt, die wohl durch längeres Waschen mit Wasser, nicht aber durch den Äther rückgängig gemacht werden kann. Eine solche Aufweitung durch Azetylierung entspricht der bei Hofmann und Holst (6) beschriebenen und auch bei den folgenden Untersuchungen beobachteten Aufweitung bis auf 8,8 Å bei der Methylierung der Hydroxylgruppen des Graphitoxyds.

Da aber andererseits das Graphitoxyd, wie öfters beschrieben wurde, gerade organische Flüssigkeiten besonders hartnäckig zwischen den Schichtebenen festhält, kann der größere Schichtabstand bei den nach Thiele gewaschenen Präparaten auch durch molekular eingelagerte Essigsäure verursacht sein. Von dem Graphitoxyd 3 wurde ein kleiner Teil nach dem Auswaschen mit Essigsäure entnommen und, ohne mit Äther nachzuwaschen, im Markröhrchen zur Röntgenaufnahme mehrere Tage im Hochvakuum bei 70° über Natronkalk getrocknet. Nach der Trocknung zeigte das Graphitoxyd einen Schichtabstand von 8,0 Å gegenüber 6,9 Å bei dem vor dem Trocknen mit wasserfreiem Äther mehrere Tage gewaschenen Präparat. Diese zusätzliche Aufweitung kann also nicht durch Azetylierung, sondern muß durch hartnäckig festgehaltene Essigsäure bedingt sein, da sie durch Waschen mit wasserfreiem Äther rückgängig gemacht werden kann.

## Analysen der Graphitoxyde.

Die analytische Zusammensetzung sämtlicher Graphitoxyde wurde durch Halbmikroverbrennung festgestellt. Die Universalfüllung des Verbrennungsrohres und Anordnung der Verbrennungsapparatur erfolgte nach F. Hölscher (7). Zur Vermeidung von Wägefehlern durch Aufnahme von Luftfeuchtigkeit wurde das Platinschiffchen mit Substanz vor Bestimmung der genauen Einwaage jeweils 12 Stunden im Wägeschweinchen über $P_2O_5$ getrocknet, im geschlossenen Gläschen gewogen und möglichst rasch in das Verbrennungsrohr eingeführt.

Um das Verpuffen bei der Verbrennung zu vermeiden, wurde nach der Angabe von Hofmann und König (8) die Substanz im Aluminiumblock mit eingesetztem Thermometer langsam abgebaut. So gelang es in allen Fällen, eine vollkommen gleichmäßige und ruhige Verbrennung der Graphitoxyde zu erzielen.

Der Aschegehalt wurde nach der Verbrennung im Platin-Schiffchen abgewogen.

Tabelle III. Analysen der Graphitoxyde.

| Graphit | 1 Präparat | 2 % C | 3 % $H_2O$ | 4 % H | 5 % Asche | 6 % O | 7 C : O | 8 Formel |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| S 40 . . . . | 1/W | 57,88 | 15,76 | 1,76 | 1,48 | 24,88 | 3,09 | $C_6H_{2,19}O_{3,02}$ |
| | | 56,29 | 14,99 | 1,67 | 1,36 | 27,36 | 2,75 | $C_6H_{2,14}O_{3,26}$ |
| | | 56,03 | 16,31 | 1,82 | 1,68 | 25,98 | 2,89 | $C_6H_{2,33}O_{3,24}$ |
| S 40 . . . . | 1/Ae/W | 65,93 | 15,40 | 1,72 | 1,09 | 17,58 | 5,00 | $C_6H_{1,88}O_{2,13}$ |
| | | 65,29 | 14,70 | 1,64 | 1,17 | 18,84 | 4,57 | $C_6H_{1,80}O_{2,19}$ |
| | | 64,60 | 16,90 | 1,89 | 1,00 | 17,50 | 4,95 | $C_6H_{2,11}O_{2,26}$ |
| Merck . . . | 2/W | 53,88 | 13,58 | 1,51 | 3,76 | 28,78 | 2,49 | $C_6H_{2,02}O_{3,42}$ |
| | | 53,73 | 14,21 | 1,58 | 3,20 | 28,86 | 2,47 | $C_6H_{2,12}O_{3,48}$ |
| | | 54,04 | 12,20 | 1,34 | 3,48 | 30,28 | 2,38 | $C_6H_{1,77}O_{3,43}$ |
| Merck . . . | 2/Ae/W | 57,18 | 12,05 | 1,35 | 1,70 | 29,07 | 2,62 | $C_6H_{1,70}O_{3,12}$ |
| | | 58,35 | 13,32 | 1,48 | 1,75 | 26,58 | 2,93 | $C_6H_{1,82}O_{2,96}$ |
| | | 57,35 | 13,35 | 1,49 | 1,63 | 27,67 | 2,76 | $C_6H_{1,87}O_{3,10}$ |
| Purity . . . | 3/W | 58,54 | 16,91 | 1,88 | 1,60 | 22,95 | 3,42 | $C_6H_{2,31}O_{2,92}$ |
| | | 57,99 | 15,02 | 1,67 | 1,53 | 25,46 | 3,04 | $C_6H_{2,08}O_{3,02}$ |
| | | 57,94 | 16,11 | 1,70 | 1,60 | 24,35 | 3,17 | $C_6H_{2,22}O_{3,01}$ |
| Purity . . . | 3/Ae | 54,82 | 20,60 | 2,30 | 1,70 | 22,88 | 3,20 | $C_6H_{3,02}O_{3,37}$ |
| | | 56,12 | 18,68 | 2,10 | 1,59 | 23,61 | 3,16 | $C_6H_{2,69}O_{3,22}$ |
| | | 56,76 | 19,15 | 2,14 | 1,77 | 22,32 | 3,39 | $C_6H_{2,71}O_{3,12}$ |
| S 40 . . . . | 4/W | 62,87 | 12,56 | 1,40 | 1,48 | 23,09 | 3,64 | $C_6H_{1,60}O_{2,46}$ |
| | | 63,01 | 11,90 | 1,32 | 1,74 | 23,35 | 3,60 | $C_6H_{1,51}O_{2,42}$ |
| | | 63,64 | 10,42 | 1,16 | 1,76 | 24,18 | 3,51 | $C_6H_{1,31}O_{2,37}$ |
| Purity . . . | 5/W | 55,13 | 12,02 | 1,34 | 0,59 | 32,26 | 2,28 | $C_6H_{1,75}O_{3,50}$ |
| | | 55,73 | 12,20 | 1,36 | 0,73 | 31,34 | 2,37 | $C_6H_{1,75}O_{3,40}$ |
| | | 56,11 | 12,80 | 1,42 | 0,71 | 30,38 | 2,46 | $C_6H_{1,82}O_{3,35}$ |
| Ceylon . . . | 6/W | 55,95 | 21,40 | 2,40 | 1,60 | 21,05 | 3,52 | $C_6H_{3,10}O_{3,23}$ |
| | | 55,29 | 19,66 | 2,20 | 1,40 | 23,65 | 3,12 | $C_6H_{2,87}O_{3,35}$ |
| | | 55,11 | 22,42 | 2,49 | 1,40 | 21,07 | 3,48 | $C_6H_{3,26}O_{3,35}$ |

In Tabelle III sind die Ergebnisse der Verbrennung zusammengestellt. Dabei ist in Spalte 3 der bei der Verbrennung ermittelte Wassergehalt, in Spalte 4 der daraus berechnete Gehalt an H, und in Spalte 6 der nach Abzug von Kohlenstoff, Asche und Wasser ermittelte Rest als Sauerstoffgehalt angegeben. Der eventuelle geringe Gehalt an freier Säure ($H_2SO_4$) wurde nicht berücksichtigt. In der Spalte 7 ist das C:O-Atomverhältnis für die Annahme berechnet, daß sämtliches bei der Verbrennung erhaltene Wasser als molekulares Wasser im Graphitoxyd vorliegt. Unter 8 ist die Formel, bezogen auf 6 C-Atome, angeführt, die sich ergibt bei der Annahme, daß alles Wasser chemisch gebunden ist. Dies entspricht der von Thiele gewählten Betrachtungsweise.

Die zahlreichen vorliegenden Verbrennungen geben keinen Anhaltspunkt dafür, daß das Graphitoxyd einheitliche stöchiometrische Zusammensetzung besitzt, die einer allgemein gültigen Formel zugrundegelegt werden könnte. Die Wasserstoffwerte der einzelnen Präparate schwanken in weiten Grenzen und sind im Durchschnitt bei den hier nur bei 70° getrockneten Präparaten begreiflicherweise etwas höher, als sie U. Hofmann und Mitarbeiter (2) bei ihren jeweils bei 100° getrockneten Graphitoxyden gefunden haben, bleiben aber fast in allen Fällen unter dem von der Thieleschen Formel $n(C_6(OH)_3)$ verlangten Wert. Da außerdem das Graphitoxyd äußerst hygroskopisch ist, wie es die Vergrößerung des Schichtabstandes und die Gewichtszunahme getrockneter Präparate schon beim Stehen an der Luft beweisen, sind Fehler in der Bestimmung nur nach zu großen Werten hin denkbar.

Alle untersuchten Präparate sind nach ihrem Röntgenbild sowie nach allen charakteristischen Eigenschaften, wie der innerkristallinen Quellung und dem Verpuffen bei raschem Erwärmen, einwandfrei als Graphitoxyde zu bezeichnen.

Die verschiedensten Methoden der Reinigung, die angewandt wurden, geben wohl die Gewähr dafür, daß die Analyse nicht durch beigemengte Verunreinigungen immer in derselben Richtung verfälscht werden kann.

So kann z. B. die besonders große Abweichung der Analyse des nur mit Wasser gewaschenen Präparates 5/W von den von der Thieleschen Formel verlangten Analysenwerten nach niedrigeren Wasserstoff- und höheren Sauerstoffwerten unmöglich durch nichtausgewaschene Mellithsäure oder mellithsaures Kalium, wie es Thiele (1) bei solchen Analysenergebnissen vermutet, bedingt sein. Eine Beimengung von über 5 Proz. Mellithsäure wäre mit Sicherheit im Röntgenbild nachzuweisen, und eine Beimengung von unter 5 Proz. würde die Analysenergebnisse kaum über die Fehlergrenze der Verbrennung hinaus verfälschen, wie die Rechnung ergibt. Verunreinigung durch mellithsaures Kalium wäre auf Grund des niedrigen Aschegehaltes nur in so geringer Menge möglich, daß auch diese auf das Analysenergebnis keinen merklichen Einfluß ausüben könnte.

Auffallend ist der wesentlich niedrigere Oxydationsgrad von 1/Ae/W gegenüber 1/W. Hier dürfte eine Reduktion infolge kurzzeitiger Überhitzung oder wahrscheinlicher infolge zu langer Behandlung mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid (siehe auch die später beschriebene Azetylierung der Graphitoxyde) in Gegenwart von letzten geringen Spuren von Schwefelsäure erfolgt sein.

Die Formel $n(C_6(OH)_3)$ von Thiele (1) besitzt also keine Allgemeingültigkeit. Vielmehr haben die Graphitoxyde meist sehr viel niedrigeren H-Gehalt und oft sehr viel höheren Oxydationsgrad.

## Azetylierung und Azetylgruppenbestimmung.

Bei den nach Thiele mit einer Mischung von Essigsäure und 10 Proz. Essigsäureanhydrid ausgewaschenen Präparaten lag die Vermutung einer Bindung von Azetylgruppen neben einer Einlagerung von Essigsäure nahe. Es wurde daher an Präparat 3/Ae eine Azetylgruppenbestimmung nach Kuhn und Roth (9) durchgeführt. Etwa 20 mg Substanz wurden am Rückfluß mit 50proz. Schwefelsäure durch 3 Stunden verseift (längeres Kochen bis zu 12 Stunden änderte das Ergebnis nicht), die Essigsäure mehrmals überdestilliert und mit n/30 Natronlauge gegen Phenolphthalein heiß titriert. Dabei wurden bei Präparat 3/Ae 0,96 mval Azetyl/g Graphitoxyd gefunden. Präparat 2/Ae (verunreinigt mit 20,6 Proz. $KClO_4$) ergab 2,00 mval Essigsäure, entsprechend 2,66 mval/g Graphitoxyd, bezogen auf reines Graphitoxyd. Nach dem Auswaschen mit Wasser, um die Verunreinigung zu entfernen, wobei ja Azetylgruppen auch verseift werden können, wurden nur noch 0,61 mval Azetyl/g Graphitoxyd gefunden. Damit ist ein Gehalt an Essigsäure bzw. Azetylgruppen in den nach Thiele gereinigten Präparaten nachgewiesen. Ein Gehalt an Azetyl- oder Essigsäure wird bei der Verbrennung den H-Gehalt erhöhen und den Oxydationsgrad erniedrigen. Ebenso würde eine zusätzliche Adsorption von Äther wirken. Der hohe H-Gehalt und der niedrige Oxydationsgrad der der Thieleschen Formel zugrundeliegenden Analysen kann also durch festgehaltene Essigsäure bzw. Azetylgruppen, möglicherweise auch durch Äther verursacht sein, wie dies bereits U. Hofmann und Mitarbeiter (2, 3) vermuteten.

Nach 12stündiger Behandlung des Präparats 2/Ae/W mit Essigsäureanhydrid bei 70° im Einschmelzrohr zur Erhöhung der Azetylierung, längeres Waschen mit Äther und Trocknen bei 70° im Hochvakuum zeigte das Präparat einen Gehalt von 3,34 mval Azetyl/g Graphitoxyd. Dreimal 12stündiges Schütteln von 0,2 g des azetylierten 2/Ae/W in jedesmal 25 ccm reinstem Dioxan und Hochvakuumtrocknung änderten den Gehalt an Azetyl nur wenig (3,28 mval/g Graphitoxyd). Die geringe Erniedrigung des Azetylgehaltes kann aber hier auch dadurch vorgetäuscht sein, daß sich das Dioxan auch bei Hochvakuumtrocknung, wie andere Versuche zeigten, nie vollständig aus dem Graphitoxyd entfernen läßt, und der Azetylgehalt daher auf eine zu große Einwaage bezogen ist. Ein Auswaschen des Dioxans mit Äther ist ebenfalls nie vollständig möglich, Auswaschen mit Wasser verbietet sich wegen der Gefahr der Verseifung der Azetylgruppen.

Das zu diesem Versuch und auch für die später beschriebenen Methylierungen verwendete Dioxan war besonders sorgfältig gereinigt und vor allem völlig wasserfrei gemacht worden. Nach längerem Stehen des reinsten käuflichen Produktes über Chlorkalzium und anschließend über metallischem Natrium wurde das Dioxan in einer wirksamen Fraktionierkolonne über Natrium destilliert und nur die Fraktion verwendet, die bei der laufenden Kontrolle des Destillats mit dem Dielkometer die Dielektrizitätskonstante des reinsten Dioxans zeigte. Da geringste Spuren von Wasser und von dem im Handelsprodukt immer vorhandenen Äthylenazetat die Dielektrizitätskonstante sehr stark erhöhen, ermöglicht es nur diese Kontrolle, reines und absolut wasserfreies Dioxan zu erhalten.

Da Dioxan sehr leicht zwischen die Schichtebenen des Graphitoxyds unter erheblicher Aufweitung des Schichtabstandes eindringt und gleichzeitig mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid in allen Verhältnissen mischbar ist, ist die Annahme wohl berechtigt, daß beim Behandeln von Graphitoxyd mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid außer einer Einlagerung von Essigsäure auch Azetylierung vorhandener Hydroxylgruppen eintreten kann, die durch Waschen mit Äther nicht rückgängig gemacht werden kann.

Auch nach dem Waschen mit Wasser können noch geringe Mengen (Bruchteile eines mval/g) Essigsäure bzw. Azetylgruppen im Graphitoxyd bleiben. Es ist also unvorteilhaft, zum Auswaschen des Graphitoxyds Essigsäure zu verwenden. Die beste Reinigung erfolgt durch Auswaschen mit Wasser nach vorherigem Waschen mit verdünnter Salpetersäure.

Die später beschriebene Methylierung wird durch eine solche Azetylierung wahrscheinlich nicht beeinflußt, da durch Diazomethan auch azetylierte Hydroxylgruppen methyliert werden können.

Zur weiteren Untersuchung der Azetylierung wurde versucht, die OH-Gruppen des Graphitoxyds möglichst vollständig zu azetylieren. Die ersten Versuche, die, wie es zur vollständigen Azetylierung organischer Verbindungen vielfach angegeben wird, unter Zusatz von einem Tropfen konz. Schwefelsäure mit Essigsäureanhydrid bei 70° durchgeführt wurden, zeigten bei mehrfacher Behandlung statt steigender Azetylwerte ein Abfallen und im Röntgenbild immer weitergehenden Abbau der Graphitoxyde. Es tritt also hier die auch bei organischen Verbindungen (z. B. Chinoiden, verschiedenen Farbstoffen, Benzochinon) bekannte reduzierende Azetylierung ein. Wie bei allen anderen Methoden zur Reduktion des Graphitoxyds tritt aber auch offenbar keine Reduktion des an die Schichtebenen gebundenen Sauerstoffs zu Hydroxylgruppen ein. Im Gegenteil läßt das Absinken der Azetylgehalte bei mehrfacher Behandlung auf eine Abnahme des Gehaltes an OH-Gruppen schließen, der aber bald einen konstanten Wert erreicht, der sich auch trotz weiterer Reduktion, wie sie im Röntgenbild beobachtet werden kann, nicht wesentlich ändert.

Die bei zwei Präparaten so erhaltenen Azetylwerte zeigt Tabelle IV.

Tabelle IV.

| Präparat | Azetyliert je 48 Stunden mit Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konz. $H_2SO_4$ bei 70° im Einschmelzrohr mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. mval/Azetyl/g Graphitoxyd vor der Azetylierung*). | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1 mal | 2 mal | 3 mal | 4 mal |
| 5/W | 3,15 | 2,40 | 3,06 | 3,08 |
| 6/W | 3,21 | 2,01 | 3,16 | 3,20 |

*) Von der Einwaage zur Azetylgruppenbestimmung wurde der Gehalt an Azetylgruppen abgezogen.

Bei der Azetylierung mit Schwefelsäurezusatz geht immer ein beträchtlicher Teil der Graphitoxyde in der Azetylierungsflüssigkeit in Lösung, es wird also wahrscheinlich ein Teil des Graphitoxyds unter Bildung von hochmolekularen organischen Verbindungen zerstört.

Alle diese Erscheinungen konnten vollständig vermieden werden, wenn mit reinem Essigsäureanhydrid nach folgender Vorschrift zur Azetylierung gearbeitet wurde. Etwa 1 g Graphitoxyd wurde mit 10 ccm Essigsäureanhydrid im Einschlußrohr 48 Stunden auf 70° erwärmt, dann mit Äther mehrfach gewaschen, zentrifugiert und bei 70° im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Diese Behandlung wurde so oft wiederholt, bis die Azetylierung einen Höchstwert erreicht hatte, der sich auch bei neuerlicher Azetylierung nicht mehr änderte. Dies war im allgemeinen nach der dritten bis vierten Azetylierung der Fall (Tabelle V).

Tabelle V.
Azetylierung der Graphitoxyde.

| Graphit | Präparat | mval Azetyl/g Graphitoxyd Mittelwert aus 2 Best. | Schichtabstand Å |
|---|---|---|---|
| Merck . . | 2/W | 5,01 | 8,8 |
| Purity . | 3/Ae | 7,03 | 8,8 |
| | 3/W | 6,78 | 8,8 |
| S 40 . . | 4/W | 6,68 | 8,8 |
| Purity . | 5/W | 6,44 | 8,8 |
| Ceylon . | 6/W | 8,72 | 8,8 |

Da ein Auswaschen der azetylierten Präparate mit Wasser wegen der Gefahr der Verseifung nicht möglich ist, sind alle diese Azetylwerte infolge Festhaltens von Anhydrid bzw. Äther durch die azetylierten Präparate trotz Hochvakuumtrocknung auf eine etwas unsichere Einwaage bezogen.

Die Azetylierung der Graphitoxyde äußert sich bei allen Präparaten im Röntgenbild durch eine beträchtliche Aufweitung des Schichtabstandes auf 8,8 Å.

## Methylierung der Graphitoxyde.

Nach U. Hofmann liegt die Vermutung nahe, daß nur ein Teil des bei der Verbrennung erhaltenen Wassers aus chemisch gebundenen H-Atomen stammt, während ein zweiter Teil von festgehaltenem molekularem Wasser geliefert wird. Die von Stadnikoff (9) für Huminsäure und von Hofmann und Holst (6) für das Graphitoxyd beschriebene Methylierung mit Diazomethan scheint zur Feststellung des Gesamtgehaltes an OH-Gruppen (die COOH-Gruppen eingeschlossen) im Graphitoxyd sehr geeignet. Es wurde daher im folgenden versucht, durch möglichst vollständige Erfassung der Hydroxylgruppen im Graphitoxyd den Anteil an chemisch gebundenem Wasserstoff zu ermitteln. Da das Diazomethan imstande ist, außer COOH-Gruppen und sauren OH-Gruppen auch alkoholische OH-Gruppen in Nachbarschaft von sauren Gruppen (11) zu methylieren, kann angenommen werden, daß im Graphitoxyd, das, wie das Basenaustauschvermögen beweist, eine beträchtliche Menge saurer Gruppen aufweist, alle OH-Gruppen von der Methylierung erfaßt werden.

In Abänderung der von Hofmann und Holst (6) angegebenen Methode der Methylierung in ätherischer Diazomethanlösung wurde bei den hier durchgeführten Versuchen durchwegs mit Diazomethanlösungen in Dioxan gearbeitet.

Es hatte sich nämlich gezeigt, daß das Graphitoxyd in Dioxan eine wesentlich stärkere Quellung aufweist als in Äther. (Die Quellung in Dioxan erreicht einen Schichtabstand von 15 Å gegenüber der Quellung in Wasser von 11 Å und in Äther von etwa 8,5 Å.) Gleichzeitig mischt sich Dioxan in allen Verhältnissen mit Wasser, so daß auch im Graphitoxyd noch vorhandenes molekular eingelagertes Wasser das Eindringen der Diazomethanlösung zwischen die Schichtebenen nicht stören kann. Außerdem bietet die Verwendung von Dioxanlösungen den Vorteil, daß nach der Methylierung einfach mit Wasser ausgewaschen werden kann. So kann die Berechnung des Methoxylgehaltes wieder auf mit Wasser gewaschenes und bei 70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Graphitoxyd bezogen werden, so daß die Unsicherheit, die durch hartnäckiges Festhalten von organischen Flüssigkeiten, wie sie U. Hofmann und Holst (6) zum Auswaschen verwendet haben, vermieden werden kann.

Zur Methylierung wurde etwa 0,5 g feinst gepulverten Graphitoxyds mit 100 ccm einer gesättigten Lösung von Diazomethan in Dioxan übergossen und auf der Schüttelmaschine so lange geschüttelt, bis sich die anfangs gelbe Lösung entfärbt hatte, dann wurde vom Dioxan abgesaugt und neue Diazomethanlösung zugegeben, bis die Lösung bei dreitägigem Schütteln noch gelb blieb und keine N-Entwicklung mehr zeigte. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser und Zentrifugieren wurde bei 70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Bestimmung des Methoxylgehaltes erfolgte durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure, Destillation und maßanalytische Bestimmung des Methyljodids nach Vieböck (12). Dabei genügte einstündiges Kochen der Graphitoxyde am Rückflußkühler [vgl. auch Hofmann und Holst (6)], um sämtliche Methoxylgruppen des Graphitoxyds in Methyljodid überzuführen. Bei sämtlichen Graphitoxyden wurde nach der Methylierung und Methoxylbestimmung neuerlich methyliert. Dabei zeigte es sich, daß trotz der vorher beschriebenen Methylierung bei mehrmaliger Wiederholung der Methoxylwert laufend merklich anstieg und erst etwa nach 60- bis 80tägiger Methylierung konstant blieb. So hatte z. B. Graphitoxyd 3/W nach 12tägiger Methylierung einen Methoxylgehalt von 3,20 mval $CH_3O$/g methyliertes Graphitoxyd, nach 25 Tagen 5,1 mval/g, nach 60 Tagen 6,05 mval/g, nach 80 Tagen wieder 6,06 mval/g.

Es wurde daher in allen Fällen so oft und so lange methyliert, bis der Methoxylgehalt auch bei zweiwochenlang fortgesetzter Methylierung konstant blieb.

Da bei der Einwirkung von Diazomethan auf feste Körper immer unter Selbstzersetzung sogenannte Polymethylene $(CH_2)_x$ entstehen können, wurde zur Kontrolle Diazomethanlösung auf feines gereinigtes Quarzpulver (Seesand gewaschen mit HCl, geglüht) ebensolange einwirken gelassen. Eine Methoxylbestimmung des Quarzpulvers ergab ein negatives Ergebnis (0,12 mval/$CH_3O$/g). Es können daher solche Abscheidungen, die sich durch Wasser nicht auswaschen lassen, eher etwas zu niedrige Methoxylgehalte, bezogen auf das Ausgangs-Graphitoxyd, bedingen.

Die Tabelle VI bringt den Methoxylgehalt der Graphitoxyde, bezogen auf das Gewicht der unmethylierten Substanz im Vergleich mit dem bei der Verbrennung ermittelten Wasserstoffwerte, dem C:O-Verhältnis der Graphitoxyde und dem aus der Röntgenaufnahme bestimmten Schichtabstand der Präparate.

Tabelle VI. Methylierung der Graphitoxyde.

| Graphit | Präparat | C : O<br>Mittelwert aus 3 Best. | mval H auf 1 g Graphitoxyd aus Verbrennung<br>Mittelwert aus 3 Best. | mval $CH_3O$ auf 1 g Graphitoxyd aus Methylierung<br>Mittelwert aus 3 Best. | Schichtabstand d(001) des methylierten Graphitoxyds in Å |
|---|---|---|---|---|---|
| S 40 | 1/W | 2,91 | 17,5 | 7,15 | 8,4 |
| | 1/Ae/W | 4,84 | 17,5 | 7,23 | 8,8 |
| Merck | 2/W | 2,45 | 14,8 | 5,98 | 8,4 |
| | 2/Ae/W | 2,77 | 14,4 | 5,90 | 8,2 |
| Purity | 3/W | 3,21 | 17,8 | 6,62 | 8,8 |
| | 3/Ae | 3,25 | 21,8 | 6,23 | 8,8 |
| S 40 | 4/W | 3,58 | 12,9 | 9,15 | 8,8 |
| Purity | 5/W | 2,37 | 13,7 | 6,81 | 8,4 |
| Ceylon | 6/W | 3,37 | 23,6 | 7,64 | 8,8 |

Die ermittelten Endwerte der Methylierung liegen in allen Fällen höher als die bei Hofmann und Holst (6) in ätherischer Lösung erreichten Werte, sind aber in guter Übereinstimmung mit den dort erreichten Endwerten des Baseneintausches aus starken Laugen und sind nur wenig niedriger als die von Thiele angegebenen höchsten Basenaustauschwerte. Außerdem stimmen die Methoxylwerte mit den bei der Azetylierung ermittelten Azetylwerten, die allerdings infolge der dort angegebenen Gründe etwas unsicherer als die Methoxylwerte sein dürften, befriedigend überein. Das Erreichen höherer Methoxylwerte gegenüber der von Hofmann und Holst in ätherischer Lösung durchgeführten Methylierung dürfte darin begründet sein, daß das Graphitoxyd im Dioxan viel stärker quillt als im Äther.

In keinem Fall ergab aber weder die Methylierung noch die Azetylierung einen Anhaltspunkt für die Allgemeingültigkeit der Annahme der Thieleschen Formel von einer Hydroxylgruppe auf 2 C-Atome, die Methoxyl- bzw. Azetylgehalte von über 20 mval/g verlangen würde. Im Gegenteil zeigt sich kein Zusammenhang zwischen steigendem Wasserstoffgehalt bei der Verbrennung und der Menge methylierbarer Hydroxylgruppen.

Die in einem Fall mit Wasser und im anderen Fall nach der Vorschrift von Thiele ausgewaschenen Präparate ergeben völlig übereinstimmende Methoxylwerte, es ist also nicht anzunehmen, daß durch die verschiedene Reinigung die Zusammensetzung des Graphitoxyds geändert wurde.

Obwohl bei Präparat 3/Ae, bei dem nach dem Auswaschen nach Thiele nicht mit Wasser nachgewaschen worden war, der H-Wert aus der Verbrennung höher bleibt als bei dem genau so hergestellten, aber mit Wasser gewaschenen 3/W, decken sich die Methoxylwerte beider Präparate. Es wird also auch bei der Reinigung nach Thiele kein Produkt erhalten, das einem „Graphithydroxyd" näher kommt. Auch bei dem Präparat 6/W, das einen hohen Wasserstoffgehalt aufweist und der Thieleschen Formel am nächsten kommt, erreicht der Methoxylgehalt nicht einmal die höchsten Werte.

Eher könnte der Vergleich der Methoxylwerte mit dem Oxydationsgrad der Graphitoxyde darauf schließen lassen, daß der Gehalt an Hydroxylgruppen bei höher oxydierten Produkten niedriger bleibt als bei Präparaten mit geringem O-Gehalt.

In allen mit Wasser gewaschenen Präparaten ist ein Gehalt an molekularem Wasser anzunehmen. Bei dem Präparat 4/W aus grobkristallinem Flockengraphit S 40 liegen der bei der Verbrennung und der durch Methylierung bestimmte H-Gehalt näher beisammen.

Vielleicht ist es möglich, durch andere Trocknung den Gehalt an adsorbiertem Wasser noch weiter zu verringern und so ein Graphitoxyd zu erhalten, bei dem aller Wasserstoff in Form von Hydroxylgruppen vorliegt.

## Zusammenfassung.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung des Graphitoxyds wurden Graphitoxyde aus verschiedenen Ausgangsgraphiten hergestellt und nach verschiedenen Verfahren gereinigt.

Das Sedimentvolumen der Graphitoxyde in $NaHCO_3$-Lösung wächst mit steigendem Durchmesser der Kristalle im Einklang mit der Vorstellung, daß das Sedimentvolumen durch ein „Kartenhausgerüst" aus dünnen Graphitoxydblättchen aufgebaut wird (5).

Zahlreiche Verbrennungen der verschiedenen Präparate ergaben keinen Anhaltspunkt für eine einheitliche Zusammensetzung des Graphitoxyds, insbesondere nicht für die von Thiele vorgeschlagene Formel $n(C_6(OH)_3)$, obwohl alle Präparate durch das Röntgenbild und übereinstimmende spezifische Eigenschaften als Graphit-

oxyd gekennzeichnet sind. Verunreinigungen wurden dabei weitgehend ausgeschlossen.

Durch die von Thiele (1) vorgeschlagene Reinigungsmethode mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid sowie Nachwaschen mit Äther kann, wie gezeigt wird, neben einer Adsorption von Essigsäure und Äther Azetylierung der OH-Gruppen des Graphitoxyds eintreten. Dadurch wird das Analysenergebnis solcher Präparate in Richtung zu höheren H-Gehalten und niedrigerem Oxydationsgrad beeinflußt.

Die Azetylierung des Graphitoxyds mit reinem Essigsäureanhydrid in der Wärme (70°) im Einschmelzrohr führte zu einem Endwert der Azetylierung bei etwa 7 mval Azetyl/g Graphitoxyd mit einem Schichtabstand von 8,8 Å.

Die in Dioxan als einem besonders starken Quellungsmittel für Graphitoxyd durchgeführte Methylierung ergab Gehalte von 6—9 mval Methoxyl/g Graphitoxyd, die merklich höher liegen als die bisher bekannten Werte und mit den höchsten Baseneintauschwerten aus starken Laugen sowie mit den Azetylgehalten gut übereinstimmen.

Die vorliegenden Ergebnisse von Verbrennung, Methylierung und Azetylierung bestätigen die von U. Hofmann und R. Holst (6) vertretene Ansicht, daß beim Graphitoxyd ein verschieden weitgehend zum Hydroxyd hydratisiertes Oxyd vorliegt, das auch bei sehr sorgfältigem Trocknen noch molekulares Wasser enthält, lassen aber in keinem Fall ein völlig hydratisiertes Graphithydroxyd erkennen, noch dazu mit so niedrigem Oxydationsgrad, wie es der von Thiele vorgeschlagenen Formel entspräche.

* * *

Herrn Prof. Dr. U. Hofmann danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele wertvolle Hinweise. Fräulein E. Bayer bin ich für experimentelle Mitarbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung des Röntgengerätes zu Dank verpflichtet.

Schrifttum.

1. H. Thiele, Z. anorg. allg. Chem. **190**, 145 (1930); Kolloid-Z. **56**, 129 (1931).
2. Zusammengefaßt bei U. Hofmann, Erg. exakt. Naturwiss. **18**, 229 (1939).
3. U. Hofmann, Kolloid-Z. **104**, 112 (1943).
4. L. Staudenmayer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 1481 (1899).
5. U. Hofmann, Chemie **55**, 283 (1942); U. Hofmann und A. Hausdorf, Kolloid-Z. **110**, 1 (1945).
6. U. Hofmann und R. Holst, Ber. Dtsch. chem. Ges. **72**, 754 (1939).
7. Gattermann-Wieland, Die Praxis des Organischen Chemikers (Berlin 1942).
8. U. Hofmann und E. König, Z. anorg. allg. Chem. **234**, 311 (1937).
9. R. Kuhn und H. Roth, Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1274 (1933).
10. G. Stadnikoff, Kolloid-Z. **80**, 60 (1937).
11. B. Eistert, Angew. Chem. **54**, 99 (1941).
12. F. Vieböck, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2818 (1930).

*Aus dem Institut für chemische Technologie synthetischer Fasern an der Technischen Hochschule zu Breslau (Leiter: Prof. Dr. K. Lauer).*

# Zur Kenntnis der Xanthogenierung von Zellulose.

*Von K. Lauer, R. Jaks und L. Skark (Breslau).*

(Eingegangen am 12. Oktober 1944)

Die Xanthogenierung der Zellulose ist trotz der großen Bedeutung dieser Umsetzung vor allem im Hinblick auf die Auflösung zur Viskose und die Veränderungen der Faserstruktur während der Vorreife nicht vollständig aufgeklärt.

Th. Lieser[1]) hat festgestellt, daß das unter bestimmten Bedingungen erhältliche pseudostöchiometrische Xanthogenat $C_6H_{10}O_5 \cdot C_6H_9O_4 \cdot OCS_2Na$ die Xanthogenatgruppe in Stellung 2 eines Glukoserestes trägt, und weiter, daß die Substitution als mizellare Oberflächenreaktion verläuft. Er nimmt, da er diese Verbindung für charakteristisch hält und unter den Bedingungen der technischen Xanthogenierung von ihm ein Molverhältnis von etwa 0,5 gefunden wird, an, daß etwa die Hälfte der Glukosereste im Innern von Mizellen liegt, die andere Hälte, die dann allein reagieren kann, in den mizellaren Oberflächen. Die Feststellung von W. Schramek und Küttner, daß auch eine durchxanthogenierte Zellulose noch das Röntgenbild der Alkalizellulose I erkennen läßt, spricht für diese Vorstellung[2]).

Die Annahme, daß nach dem Erreichen des „Semixanthogenats" die Aufnahme von $CS_2$ beendet ist, ist aber sicherlich auch für die heterogene Umsetzung nicht zutreffend, so daß sich die Frage ergibt, wo in diesem Fall Umsetzung erfolgt. Wenn diese nicht in den kristallisierten Bereichen erfolgen soll, müssen die übrigen Glukosereste mehr als eine Xanthogenatgruppe tragen. Lieser hat jedoch ausschließlich das Monoxanthogenat festgestellt.

[1]) Zusammenfassung, Chemiker-Ztg. **67**, 197 (1943).

[2]) Kolloidchem. Beih. **42**, 331 (1935).

Wir haben unter Bedingungen, die eine Verschiebung der Xanthogenierung ausschließen, nochmals bestätigt, daß mehr als 0,5 Mol. Xanthogenatreste je $C_6H_{10}O_5$ aufgenommen werden, daß weiter die Aufnahme unter Erhaltung der kristallisierten Faserbereiche erfolgt und schließlich, daß die Xanthogenierung weitgehend parallel verläuft mit der Bindung von NaOH bei der Merzerisierung.

In Fig. 1 sind die Ergebnisse unserer Untersuchungen wiedergegeben. Die Versuche wurden so ausgeführt, daß die auf 32—33 Proz. Zellulose abgepreßten Alkalizellulosen in Glasflaschen mit $CS_2$ versetzt wurden und nach zweistündigem Behandeln unter Rollen der Flaschen der nicht verbrauchte $CS_2$ unter Hochvakuum abgesaugt wurde. Anschließend wurde unter Eiszusatz zu Viskosen von 8 Proz. $\alpha$-Zellulose und 6 Proz. NaOH gelöst und die $\gamma$-Zahl bestimmt[3]). Das Auflösen war unter starkem Schütteln in jeweils 15—20 Minuten beendet. Die Fig. 1 läßt erkennen, daß bei sehr sorgfältigem Absaugen des $CS_2$ niedrigere Werte erhalten werden, als sie W. Schramek und Zehmisch fanden[4]). Wir haben zum Vergleich einen Teil der Versuche in der gut schließenden Sulfidiertrommel einer 1-kg-Viskose-Versuchsanlage ausgeführt und jeweils nach beendeter Umsetzung einen Teil des Xanthogenats entnommen und in einer Glasflasche im Hochvakuum, den Rest in der Trommel mit technischem Vakuum gleich lang entlüftet. Man erkennt, daß die Werte der hochevakuierten Xanthogenate praktisch mit den Flaschenversuchen zusammenfallen, die der in der Trommel entlüfteten in der Nähe der von Schramek und Zehmisch ermittelten liegen.

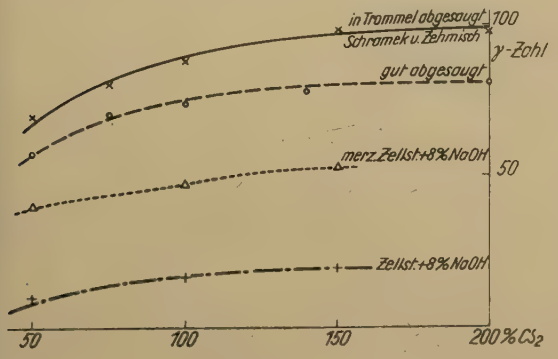



Fig. 1

Aus unseren Untersuchungen ergibt sich, daß bei heterogen durchgeführter Umsetzung nach Aufnahme von etwa 0,75—0,80 Mol $CS_2$ je $C_6H_{10}O_5$ eine weitere Xanthogenierung nicht erfolgt.

[3]) Fink, Stahn und Matthes, Z. angew. Chem. **47**, 602 (1934).
[4]) Kolloidchem. Beih. **48**, 100 (1938).

Unsere Versuche wurden bis dahin ohne Vorreife der Alkalizellulose ausgeführt. Verwendet man zur Xanthogenierung verschieden weit vorgereifte Zellulosen bzw. verschiedene Zellstoffe, so erhält man stark schwankende Werte für den Xanthogenierungsgrad. Daraus muß geschlossen werden, daß durch den Zellstoffaufschluß bzw. durch die Vorreife neue für die Xanthogenierung zugängliche Faseranteile geöffnet werden, daß also sowohl der Aufschluß der verschiedenen Rohstoffe zu Zellstoff als auch die Vorreife selbst einen Teil der kristallisierten Bereiche in nichtkristallisierte umwandelt. Die Unterschiede der verschiedenen Zellstoffe untereinander sind verhältnismäßig groß. Die Unterschiede ein- und derselben Zellulose bei verschiedenem Reifegrad sind nicht beträchtlich. Als oberste Grenze für die Xanthogenierung in heterogener Umsetzung haben wir im Gegensatz zu C. Faust[5]) nur etwa 1,3 Mol. $CS_2$ je $C_6H_{10}O_5$ gefunden[6]).

Tabelle I.

| Zellstoff | Vorreife Stunden | $\gamma$-Zahl | Bemerkung |
|---|---|---|---|
| Fichte Si I | 0 | 53,4 | gut filtrierbar |
| Fichte Si I | 44 | 54,6 | |
| Fichte Si I | 88 | 58,5 | |
| Fichte Si II | 0 | 46,6 | schlecht filtrierbar |
| Fichte Si II | 44 | 48,1 | |
| Fichte Si II | 88 | 44,3 | |
| Kiefer Sa I | 0 | 50,4 | schlecht filtrierbar |
| Kiefer Sa I | 44 | 51,2 | |
| Kiefer Sa I | 88 | 52,0 | |
| Kiefer Sa II | 0 | 49,6 | gut filtrierbar |
| Kiefer Sa II | 44 | 49,4 | |
| Kiefer Sa II | 88 | 48,9 | |

Bei der Vorreife wird vor allem auf den Abbau der Zellulosemoleküle geachtet, ohne daß die Molekülgröße einen entscheidenden Einfluß auf die Xanthogenierbarkeit zu haben scheint. Darauf beruht es, daß trotz weitgehenden Abbaues in der Vorreife Zellstoffe trotzdem schlecht filtrierende Viskosen ergeben können.

Die Tabelle II läßt erkennen, daß bei gleichem DP. die erhältlichen $\gamma$-Werte durchaus ver-

Tabelle II.

| Zellstoff | DP | Kw | $\gamma$-Zahl |
|---|---|---|---|
| Fichte Si I . . . . . | 765 | 54 | 58,6 |
| Fichte Si II . . . . . | 758 | 221 | 44,3 |

[5]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2572 (1929).
[6]) S. a. K. Ph. Jung, Kolloid-Z. **108**, 120 (1944).

schieden sein können; sie läßt auch erkennen, daß ein Zusammenhang zwischen $\gamma$-Wert und Filtrierbarkeit vorliegt. Wir werden in einer späteren Veröffentlichung auf die Zusammenhänge zwischen Zellstoff, Vorreife, Xanthogenierbarkeit und Auflösung zur Viskose zurückkommen.

Bereits Cross und Bevan haben versucht, das Xanthogenat der Zellulose mittels Äthanol zu fällen und zu untersuchen. Lieser hat dann durch Verwendung von Methanol das „Semixanthogenat" isoliert[7]). Da die $\gamma$-Werte ohne Zweifel ein Maß für vorhandene Xanthogenatgruppen sind, war zu untersuchen, weshalb zwischen den Ergebnissen von Lieser mit Methanol und denen anderer Beobachter[8]) mit Äthanol Unterschiede auftreten, die bei Molverhältnissen von 0,5—1,0 $CS_2$ je $C_6H_{10}O_5$ liegen.

Es läßt sich einwandfrei zeigen, daß Methanol einen Teil der Xanthogenatreste abspaltet, so daß eine Zusammensetzung der Xanthogenate gefunden wird, die einem Verhältnis von etwa 0,5 Mol $CS_2$ je $C_6H_{10}O_5$ entspricht. Beim Waschen mit eisgekühltem Äthanol erhält man hingegen Xanthogenate, deren Zusammensetzung mit guter Annäherung den gefundenen $\gamma$-Zahlen entspricht. Tabelle III enthält die Werte, die zeigen, daß bei der Xanthogenierung faseriger Zellulosen etwa 0,75 Mol $CS_2$ je $C_6H_{10}O_5$ aufgenommen werden, von denen etwa $^1/_3$ sich leichter wieder abspalten lassen. Wäscht man mit $CS_2$-haltigem Methanol, so kann man höhere Xanthogenate erhalten, wobei jedoch der Einwand gemacht werden kann, daß Nachxanthogenierung erfolgen könnte.

Tabelle III. Xanthogenat.

| $\gamma$-Wert | $CH_3OH$-gewaschen | | | $C_2H_5OH$-gewaschen | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Proz. Zell. | Proz. S | Proz. Na | Proz. Zell. | Proz. S | Proz. Na |
| 51,8 | 75,4 | 14,6 | 7,51 | 74,1 | 14,3 | 8,50 |
| 54,0 | 74,3 | 14,6 | 7,75 | 74,6 | 14,1 | 8,69 |
| 68,1 | 75,0 | 14,8 | 7,23 | 71,5 | 18,1 | 8,40 |
| 76,2 | 74,0 | 14,7 | 7,48 | 66,9 | 19,5 | 9,32 |
| 77,4 | 73,1 | 14,8 | 7,52 | 68,1 | 20,4 | 8,30 |

Auffallend an den ermittelten Werten ist die Übereinstimmung der gefundenen Mengen Natrium in allen untersuchten Proben, die in keiner Beziehung zu den gefundenen Schwefelmengen steht. Wäscht man jedoch mit $CS_2$-haltigem Äthanol weiter, so erhält man bei konstant bleibendem Verhältnis Zellulose : Schwefel abnehmende Mengen an Natrium, es wird also auch weiterhin NaOH ausgewaschen, und die Übereinstimmung ist eine zufällige.

[7]) Ann. **464**, 43 (1928).
[8]) Z. B. Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 758 (1923); Cellulosechem. **7**, 17 (1926).

Einen Einblick in den Verlauf der Xanthogenierung gewähren die Versuche, in Gegenwart einer 8proz. NaOH zu sulfidieren. Die Umsetzung mit einem Zellstoff verläuft bis zu einem $\gamma$-Wert von etwa 20, dem eine bei dieser Laugenkonzentration entsprechende Menge gebundenen NaOH von etwa 0,3 Mol entspricht. Verwendet man jedoch einen bereits merzerisierten Zellstoff, so wird eine $\gamma$-Zahl von 50—60 erreicht, entsprechend einer NaOH-Aufnahme von etwa 0,7 Mol. Dies zeigt, daß die Xanthogenierung an denselben Stellen der Zellulosemoleküle erfolgt wie die Bindung des NaOH. Die aus merzerisiertem Zellstoff erhaltenen Xanthogenate sind zu klaren Viskosen löslich.

Baut man einen Zellstoff durch Mahlen in einer Schwingmühle in bekannter Weise ab, so wird mit fortschreitendem Mahlgrad auch die Xanthogenierbarkeit größer. Auch hier kann man durch Bestimmung der $\gamma$-Zahl des Xanthogenats, das mit 8proz. NaOH erhalten wurde, den Abbaugrad nativer Strukturen nachweisen. Dies gilt in gleicher Weise für den sauren Abbau von Baumwolle und Zellstoffen. Die erhaltenen Xanthate sind mehr oder weniger schwer löslich, und man kann die Löslichkeit des Xanthats als ein Maß für die Zerstörung von Biostrukturen annehmen. Die Tabelle IV gibt die zugehörigen Daten.

Tabelle IV.

| Zellstoff | Abbau | DP | $\gamma$-Zahl | Rückstand der Viskose Proz. |
|---|---|---|---|---|
| Fichte Si I | Vorreife | 445 | 56,4 | 1,53 |
| Fichte Si I | gemahlen | 684 | 54,6 | 45,16 |
| Fichte Si I | gemahlen | 538 | 55,2 | 37,5 |
| Fichte Si I | gemahlen | 418 | 55,1 | 18,4 |
| Fichte Si I | HCl | 462 | 18,3 | 73,8 |
| Fichte Si I | — | 765 | 12,4 | unlöslich |

Führt man die Xanthogenierung bei weniger weit abgepreßten Alkalizellulosen durch, so gelangt man zu höheren $\gamma$-Zahlen bis etwa 160 bis 170. In Viskosen erreichten wir Höchstwerte von 160—180 in Abhängigkeit von der Alkalikonzentration. Dies stimmt ebenfalls überein mit der Menge gebundenen Alkalis, die von K. Hess, C. Trogus und O. Schwarzkopf[9]) zu etwa 1,5 Mol je $C_6H_{10}O_5$ ermittelt wurde. Es sprechen also alle Ergebnisse dafür, daß die Anlagerung von NaOH der Xanthogenierung vorangeht.

Lieser hat die Bildung des Xanthogenats in der Stellung 2 der Glukosereste wahrscheinlich gemacht. Es erhebt sich nun die Frage, ob die

[9]) Z. physik. Chem. Abt. A **162**, 187 (1932).

über das „Semixanthogenat" aufgenommene Menge $CS_2$ ebenfalls in der Stellung 2 gebunden wird oder ob noch andere Hydroxylgruppen an der Xanthogenierungsreaktion beteiligt sind. In Frage kommt in erster Linie die primäre Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom 6, während die Hydroxylgruppe in 3 infolge ihrer Lage, mit großer Wahrscheinlichkeit wenigstens bei heterogener Umsetzung, mit dem Ringsauerstoffatom des nachfolgenden Glukoserestes durch Nebenvalenzbindung verknüpft ist.

Wir haben Xanthogenate mit $\gamma$-Zahlen von etwa 50 und 75 nach Lieser methyliert und azetolytisch gespalten. Ein weiterer Teil wurde zur Isolierung der Zucker benützt. Bemerkenswert ist, daß beide Xanthogenate etwa die gleichen Mengen Cellobioseoktazetat ergaben. Dadurch erhob sich die Frage, ob die Weiterxanthogenierung in den bereits substituierten Glukoseringen erfolgt war oder ob infolge der nicht ganz durchsichtigen Verhältnisse bei der azetolytischen Spaltung zufällig die gleichen Ausbeuten erhalten wurden.

Eine Beantwortung dieser Frage ist dadurch möglich geworden, daß bei der azetolytischen Spaltung verschieden weit xanthogenierter Zellstoffe jeweils die gleichen Mengen Cellobioseoktazetat erhalten werden, und zwar jeweils entsprechend dem Vorreifegrad. Tabelle V zeigt für diese Untersuchungen die gefundenen Werte, aus denen sich wohl eindeutig ablesen läßt, daß durch die Vorreife ein Teil der kristallisierten Bereiche aufgelockert wird.

Tabelle V.

| Zellulose | DP. | $\gamma$-Zahl | Cellobioseoktazetat Proz. |
|---|---|---|---|
| Baumwolle . . . . . | 2640 | 56 | 23,5 |
| Baumwolle vorgereift . | 1465 | 53 | 21,5 |
| Baumwolle vorgereift . | 1465 | 78 | 20,4 |
| Baumwolle vorgereift . | 835 | 51 | 16,6 |
| Baumwolle vorgereift . | 835 | 76 | 16,4 |
| Zellstoff gut verarbeitbar . . . . . | 735 | 55 | 13,9 |
| Zellstoff schlecht verarbeitbar. . . . . | 720 | 52 | 16,2 |
| Zellstoff gut verarbeitbar, vorgereift . . . | 420 | 54 | 10,2 |
| Zellstoff schlecht verarbeitbar, vorgereift. | 405 | 55 | 14,3 |

Es ist auch zu erkennen, daß schlecht verarbeitbare Zellstoffe mehr Cellobioseoktazetat ergaben als gut verarbeitbare, d. h. daß gut verarbeitbare Zellstoffe während der Vorreife leichter in ihren kristallisierten Bereichen angegriffen werden als schlecht xanthogenierbare. Aus den $\gamma$-Werten kann man derartige Unterschiede nicht mit Sicherheit ablesen.

### Die Umsetzung von Alkalizellulose mit Äthylenoxyd.

Die Frage, an welchen Hydroxylgruppen der Glukosereste der Schwefelkohlenstoff unter Xanthogenatbildung angreift, ist durch die Arbeit von Lieser[10]) nicht mit Sicherheit beantwortet.

Es dürfte außer Zweifel stehen, daß in Glukose für die meisten Umsetzungen in erster Linie die primäre Hydroxylgruppe am Kohlenstoff 6 in Frage kommen sollte[11]). Daneben werden wesentliche Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit zu den Hydroxylen 2 und 3 nicht bestehen. Bei der Xanthogenierung handelt es sich jedoch um eine heterogene Umsetzung an gewachsenen und mehr oder weniger weitgehend kristallierten Fasern, in denen die gegenseitige Lage der Gruppen in hohem Maße den Ort der Umsetzung bestimmen wird.

Da die Xanthogenate sich schwierig handhaben lassen, haben wir die Umsetzung von Alkalizellulose mit Äthylenoxyd, die zu Oxyäthylzellulose führt, als Modell herangezogen. Durch Versuche wurde festgestellt, daß weder vollkommen trockene, noch lufttrockene oder feuchte Zellulose mit Äthylenoxyd reagiert. Es ist daher mit größter Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß diese Umsetzung ebenso verläuft wie die Xanthogenierung. Außerdem können die Versuche mit $C_2H_4O$ genau in der gleichen Weise bezüglich Temperatur, Konzentration, Apparatur usw. ausgeführt werden wie bei Verwendung von $CS_2$. Die Siedepunkte der beiden Verbindungen liegen so nahe beieinander, daß die Umsetzung in beiden Fällen mit dem gasförmigen Reagens vor sich geht. Wir haben auch durch Arbeiten in der Versuchsanlage diese Übereinstimmung bestätigen können.

Die azetolytische Spaltung der Oxyäthylzellulose ergab in glattem Verlauf die in Tabelle VI zusammengestellten Produkte.

Auch eine Nachazetylierung ergab keine Änderung von Schmelzpunkt und Azetylgehalt der Reinazetate. Der Mischschmelzpunkt mit Cellobioseoktazetat ergab keine Depression. Durch Verseifen mit alkoholischem Kali wurde ein Sirup erhalten, der nicht kristallisierte. Durch mehrmaliges fraktioniertes Umfällen der Reinazetate

[10]) Ann. **464**, 43 (1928); **470**, 104 (1929); **483**, 132 (1930).

[11]) F. Micheel, Chemie der Zucker (Leipzig 1939), 34, 82, 120, 152; J. Amer. chem. Soc. **53**, 4456 (1931); **56**, 366 (1932); Rec. **56**, 613 (1937); Coll. Techn. **3**, 499 (1931); Chem. Cbl. **1932**, I, 2160; Liebigs Ann. Chem. **472**, 217 (1929); Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 2593 (1925); **35**, 836 (1902).

Tabelle VI.

| Proz. $C_2H_4O$ verwend. | Rohazetat | | Reinazetat | | | | Methanolauszug | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Proz. d. Th. | Fp. | Proz. d. Th. | Fp. | Ac. | MG. | Proz. d. Th. | Fp. | Ac. | MG. |
| 30 | 74,2 | 130—138° | 36,8 | 226—230° | 41,6 | 636 | 35,8 | 129—130° | 33,9 | 759 |
| 40 | 59,7 | 133—135° | 32,7 | 223—226° | 42,4 | 625 | 24,3 | 130—133° | 32,9 | — |
| 50 | 58,5 | 128—133° | 27,2 | 222—223° | 41,2 | 630 | 29,5 | 120—125° | 38,7 | 785 |
| 100 | 59,5 | 130—132° | 27,4 | 222—223° | 42,0 | 638 | 30,3 | 128—130° | 41,3 | 738 |

aus Chloroform-Methanol wurden schließlich zwei Fraktionen erhalten, von denen die erste bei 222 bis 224° schmolz und 49,6 bzw. 50,3 Proz. Azetat enthielt und beim Verseifen Cellobiose (I) ergab.

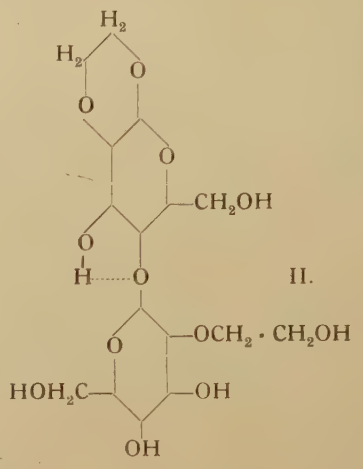
Diese Fraktion betrug weniger als die Hälfte des Reinazetats, also etwa 10—15 Proz. d. Th., berechnet auf das Ausgangsmaterial. Dies entspricht etwa den Ausbeuten, wie sie Lieser bei der Spaltung von Methylzellulosen erhielt. Die zweite Fraktion (II), die bei 236—238° schmolz und ein Molekulargewicht von 650 ergab, hatte einen Azetylgehalt von 38,5 bzw. 37,8 Proz. Bei der Verseifung wurde ein Sirup erhalten, der nicht kristallisierte und bei der Zuckerbestimmung sowohl nach Bertrand wie nach Wilstätter-Schudel wohl reduzierende Wirkungen zeigte, die jedoch nach den Erscheinungen, die dabei auftraten, nicht für Zucker sprechen. Fehlingsche Lösung zeigt sofort eine Verfärbung nach grün, ohne daß Kupferoxydul fällt. Erst nachdem eine bestimmte Menge Lösung verbraucht ist, bleibt die blaue Farbe bestehen, und Kupferoxydul fällt. Man erhält einen „Glukosewert" von etwa 9 Proz., berechnet auf die Einwaage. Mit Jodlösung scheidet sich sofort ein flüssiges tiefviolettes Anlagerungsprodukt ab, das nach Zugabe von Thiosulfat wieder in Lösung geht. Ein Teil des Jods ist verbraucht, der Verbrauch entspricht einem „Glukosewert" von 32,5 Proz., berechnet auf die Einwaage.

Hydrolysiert man das Azetat II durch Kochen mit n/1 HCl, so findet man in der Lösung eine Zunahme des Zuckerwertes, der der Abspaltung eines Glukoserestes je Mol entspricht. Einwandfrei läßt sich die Bestimmung nicht durchführen, da mit Oxydationsmitteln ($KMnO_4$, $H_2O_2$ usw.) die bereits beschriebene Oxydation auftritt.

Verseift man Azetat II mit methanolischem KOH und spaltet den sirupösen Zucker mit n/1 HCl, so findet man keine wesentliche Zunahme des Zuckerwertes.

Das verseifte Azetat II hat nach der Elementaranalyse die Bruttoformel $C_{16}H_{28}O_{12}$ und ein berechnetes MG. von 412. Gefunden wurde MG. = 405.

Aus diesen Tatsachen ergibt sich für den Grundkörper des Azetats II etwa die folgende Formulierung:




II.

Die Totalhydrolyse der karbäthoxylierten Zellulosen ergab mit Schwefelsäure und Salzsäure Übereinstimmung. Tabelle VII gibt eine Zusammenstellung.

Tabelle VII.

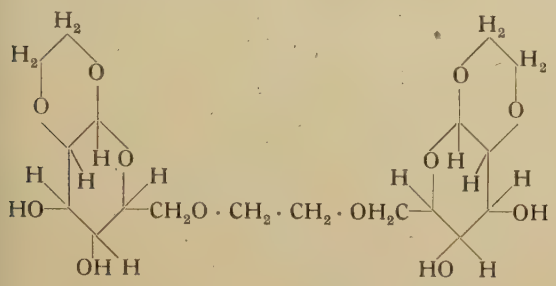
| Proz. $C_2H_4O$ | Zucker nach Bertrand Proz. | Zucker nach Wilstätter Proz. | $\Delta$ Proz. |
|---|---|---|---|
| 30 | 45,0 | 51,7 | 6,7 |
| 40 | 42,6 | 50,5 | 7,9 |
| 50 | 39,4 | 50,0 | 10,6 |
| 100 | 34,8 | 47,6 | 12,8 |

Der erhaltene Sirup kristallisiert nicht. Mit Phenylhydrazin im Überschuß wird ein Osazon erhalten, das sich nach mehrmaligem Umkristallisieren als Glukosazon erwies. Der etwas größere Teil des Sirups, den man erhält, wenn man die Glukose mittels Hefe entfernt, kristallisiert nicht, verhält sich gegenüber Fehlingscher Lösung und Jodlösung wie oben bereits beschrieben, gibt weder ein Osazon noch ein Hydrazon. Durch Azetylieren wird ein Azetat erhalten, das auch in Methanol leicht löslich ist und ebenfalls bisher nicht kristallisiert erhalten werden konnte. Der Azetylgehalt beträgt 26—28 Proz., das Molekulargewicht etwa 600 (III).

Durch längeres Erwärmen des Sirups mit viel Phenylhydrazin wurde ein gelber Körper erhalten, der nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 138° schmolz, und nach Analyse und Mole-

kulargewichtsbestimmung das Hydrazin des Glykolaldehyds zu sein scheint.

Bei vorsichtigem Azetylieren des Sirups mit Essigsäureanhydrid in der Kälte wird eine ebenfalls noch flüssige Azetylverbindung (IV) erhalten, deren Molekulargewicht bei 518 liegt und die 18,1 Proz. Azetyl enthält. Der Sirup selbst zeigt ein MG. von 438; durch Hydrolyse ist keine weitere Spaltung zu erkennen. Die Elementaranalyse gibt $C_{18}H_{26}O_{12}$ entsprechend einer Formulierung:



die durch eine Synthese sicherzustellen wir bisher keine Gelegenheit hatten.

Bei weitergehender Verätherung wird nach der Stellung 2 auch in Stellung 6 Äthylenoxyd aufgenommen, wobei wohl bei der nachfolgenden Hydrolyse eine Verätherung benachbarter Hydroxylgruppen in Stellung 6 unter Brückenbildung stattfindet, ebenso wie auch die Ringbildung erst bei der hydrolytischen Spaltung erfolgt.

Die Reinigung der Rohazetate von der azetolytischen Spaltung erfolgt durch Ausziehen mit kaltem Methanol. Aus den Methanolauszügen kann man nur unter großen Schwierigkeiten ein Azetat mit dem Schmelzpunkt von 130—140° erhalten, das ein Molekulargewicht von 768 hat und 34,8 Proz. Azetyl enthält (V). Analyse und Molekülgröße zeigen, daß es sich um die auch in den Stellungen 6 durchkarbäthoxylierte Verbindung II handelt. Der Rest der Azetylprodukte gibt beim Umfällen nur ein Gemisch flüssiger Azetate, aus denen sich keine kristallisierten oder festen Anteile gewinnen lassen. Es gibt bei schwankenden Azetylgehalten zwischen 32 und 40 Proz. Molekulargewichte zwischen 600 und 700 (VI). Faßt man die Spaltungsergebnisse zweier charakteristischer Produkte, die unter Anwendung von etwa 100 und 300 Proz. d. Th. $C_2H_4O$ gewonnen waren, zusammen, dann ergibt sich die aus Tabelle VIII zu entnehmende Zusammensetzung der Umsetzungsprodukte, die eine weitgehende Ähnlichkeit der Ergebnisse der Xanthogenierung und Verätherung mit Äthylenoxyd erkennen läßt.

Betrachtet man die Umsetzungsverhältnisse, so erkennt man, daß nach Bertrand etwa 55 bzw. 65 Proz. der Zellulose umgesetzt sind. Berechnet

Tabelle VIII.

| mit Proz. $C_2H_4O$ umgesetzt | Ausbeute in Proz. d. Th. 100 Proz. | 300 Proz. |
|---|---|---|
| Cellobiose als Azetat . . | 14,3 | 9,0 |
| Zucker nach Bertrand . | 45,0 | 34,8 |
| Gemisch II . . . . . | 16,5 | 8,4 |
| Gemisch V . . . . . | 6,3 | 10,8 |
| Gemisch VI . . . . . | 28,8 | 27,9 |

man unter Berücksichtigung der Ergebnisse Liesers, wonach die Ausbeute an Cellobioseoktazetat bei der Azetolyse von Methylzellulosen nur etwa 45 Proz. der bei Zellulosen gefundenen Menge beträgt, dann stimmen die von uns ermittelten Werte mit den nach Bertrand gefundenen gut überein. Das Verhältnis der Monooxyäthylglukose zu den Dioxyäthylglukosen verändert sich, soweit es sich in den isolierten Azetaten ausspricht, von 2,6 zu 0,76, d. h. die weitere Anlagerung erfolgt in den Ringen, die bereits in Stellung 2 reagiert haben. Da sämtliche Produkte, die wir neben Cellobiose isolieren konnten, den neugebildeten Ring tragen müssen, da sie keine Zuckerreaktion zeigen, muß die Umsetzung in der Stellung 2 erfolgen.

An dieser Stelle erhebt sich die Frage, warum die Xanthogenierung an der Hydroxylgruppe 2 angreift und erst daran anschließend an der Hydroxylgruppe 6. Betrachtet man das Zellulosemodell nach P. H. Hermans[12]), so erkennt man, daß von den drei freien Hydroxylen in 2, 3 und 6 die Hydroxyle in 3 infolge ihrer räumlichen Lage für Umsetzungen ausscheiden, da sie durch Nebenvalenzbindungen mit den Ringsauerstoffatomen benachbarter Glukosereste blokkiert sind. Ähnliche Blockierung ist für die Hälfte der Hydroxyle in 6 anzunehmen, so daß je Glukoserest etwa 1,5 freie Hydroxyle anzunehmen sind. Frei liegen alle Hydroxyle in Stellung 2.

Hinzu kommt noch, daß auch von diesen 1,5 Hydroxylen je Glukoserest in der Faser ein Teil zur Ausbildung der kristallisierten Bereiche und Querbrücken im amorphen Faserteil herangezogen wird. Aus räumlichen Gründen liegt es nahe, anzunehmen, daß für die Verbindung zu anderen Molekülen in erster Linie die primäre Hydroxylgruppe in Stellung 6 geeignet sein wird, so daß für Umsetzungen irgendwelcher Art zuerst die Hydroxyle in Stellung 2 in Frage kommen. Daß trotzdem mit fortschreitender Xanthogenierung oder bei anderen Veresterungen und Verätherungen, vor allem in Gegenwart besonderer Aktivierungsmittel, Umsetzung an der Hydroxylgruppe in 6 erfolgt, ist nicht verwun-

[12]) P. H. Hermans, Kolloid-Z. **102**, 177 (1943).

derlich. Durch die Einwirkung genügend starker Alkalien wird außerdem ein Teil der für innermolekulare oder zwischenmolekulare Bindungen gebrauchten Hydroxylgruppen freigesetzt werden, wobei es sich um Gleichgewichtszustände handeln muß. So ist es erklärlich, daß auch in der Viskose die Nachxanthogenierung höchstens zu einem $\gamma$-Wert von 180 führt, weil unter den gegebenen Versuchsbedingungen das Gleichgewicht gebundener und freier Hydroxyle in diesem Bereich liegt.

Hinzu kommt, daß auch in Viskose großer Verdünnung bis etwa 1 Proz. Aggregate vorhanden sind, die nur durch gegenseitige Absättigung von Hydroxylgruppen gebildet sein können. Nur wenn in Lösung durch großmolekülige Basen die Zelluloseketten so weit voneinander entfernt sind, daß eine Brückenbildung unmöglich ist, geht die Xanthogenierung, wie Lieser zeigen konnte, bis zu einem $\gamma$-Wert von etwa 280 weiter.

Es erhebt sich nunmehr die Frage, inwieweit sich diese Ergebnisse mit unseren Vorstellungen vom Faserbau in Einklang bringen lassen. Man kennt zahlreiche Umsetzungen, die bei Baumwolle und Zellstoffen zu „Halbderivaten" führen, bei denen also je Glukoserest das Verhältnis $^1/_2$ Mol Umsetzung je $C_6H_{10}O_5$ beträgt.

Tabelle IX.

| Umsetzung | Baumwolle | V.Z. | Zellstoff | V.Z. | merc. Zellstoff | V.Z. | Viskosefasern |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Sorptionswärme in Kcal | 1,70 | 1 | 1,90 | 1,12 | 2,64 | 1,56 | 3,40—3,85 |
| nichtlösendes Wasser . . . . Mol | 0,50 | 1 | 0,60 | 1,2 | 0,80 | 1,60 | 1 |
| Wasseraufnahme bei 60 Proz. rF. in Proz. | 6,10 | 1 | 7,30 | 1,2 | 10,00 | 1,64 | — |
| NaOH 8proz. . . . . Mol | 0,25 | 1 | 0,30 | 1,2 | 0,75 | 3 | — |
| NaOH 20proz. . . . . Mol | 1,00 | 1 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1 | — |
| Xanthat . . . . . Mol | — | — | 0,20 | — | 0,75 | — | — |
| Azetyl . . . . . Mol | 0,5 | 1 | 0,6 | 1,2 | 1,00 | 2 | 2—2,5 |
| Farbstoff in Proz. . . . . | 0,41 | 1 | 0,45 | 1,1 | 0,63 | 1,54 | |
| $^1$/Doppelbrechung . . . . . | — | 1 | — | — | — | 1,57 | |

In Tabelle IX ist eine Reihe derartiger Umsetzungen zusammengefaßt, die durchweg heterogen verlaufen.

Aus den Verhältniszahlen (V.Z.) erkennt man, daß bei allen Umsetzungen, bei denen nach der Merzerisierung sofort eine Umsetzung erfolgt, das Verhältnis reaktionsfähiger Stellungen zwischen der ursprünglichen und der merzerisierten Faser 1, 2 oder 3 ist, während bei allen Umsetzungen, bei denen die merzerisierte Faser vorher vollkommen getrocknet wurde, das Verhältnis etwa 1,5 beträgt. Dies gilt sogar für die Doppelbrechung.

Aus den Umsetzungen von nicht vorgereiften Alkalizellulosen in vollkommen heterogener Phase ergibt sich, daß 0,25 oder 0,5 Mol Umsetzungsprodukt je $C_6H_{10}O_5$ erhalten werden. 0,25 Mol findet man für die Aufnahme von NaOH aus 8proz. Lauge. Die Wasseraufnahme von 0,5 Mol und die Sorptionswärme ebenso wie die topochemische Azetylierung[13]) zeigen, daß hier die doppelte Anzahl von Hydroxylgruppen wirksam ist wie bei der Aufnahme von NaOH aus einer schwachen Lauge. Da Wasser nicht in die kristallisierten Bereiche eindringen kann, ebensowenig wie die 8proz. NaOH, ergibt sich, daß NaOH nur von jeder zweiten der vorhandenen Hydroxylgruppen gebunden wird.

[13]) H. Staudinger, W. Döhle und O. Heick, J. Chem. **161**, 191 (1943).

Durch die Merzerisierung ist in den Fasern nach dem Trocknen die Anzahl der zur Verfügung stehenden Stellen um etwa die Hälfte vermehrt, in nassem Zustande auf das Doppelte. Die Aufnahme von NaOH aus 8proz. Lauge ist sogar auf das Dreifache gestiegen, ebenso wie die Aufnahme von Farbstoff. Dies ermöglicht es, unsere Vorstellungen über den Bau von natürlichen und merzerisierten Fasern zu erweitern, was in folgendem versucht werden soll.

Über die Anteile kristallisierter und nichtkristallisierter Bereiche am Faserbau ist nichts Sicheres bekannt. Mit Sicherheit weiß man jedoch, daß

1. Wasser in die Kristalle nicht eindringt,
2. Lauge unter 12 Proz. NaOH ebenfalls den Kristallit unangegriffen läßt,
3. Umsetzungen in heterogener Phase nicht im kristallinen Bereiche erfolgen.

Es besteht kein vernünftiger Grund dafür anzunehmen, daß z. B. Wasser auch in gewisse Bereiche der nichtkristallinen Faserbereiche keinen Zutritt haben soll. Ebenso wird Wasser mit jeder freien oder leicht lösbaren Hydroxylgruppe unter Ausbildung eines Adduktes, das wohl ein Hydrat ist[14]), reagieren. Etwas anderes ist es mit NaOH, das nicht unbedingt an jeder Hydroxylgruppe eine Verbindung eingehen muß.

[14]) J. makrom. Chem. (3) **1**, 76 (1943).

Die Bildung einer solchen wird vielmehr von einem Gleichgewicht zwischen Zellulose-Hydroxylen und Lauge abhängen.

Von den drei Hydroxylgruppen eines Glukoserestes in einem dem nichtkristallinen Faseranteil angehörenden Molekül können eine, zwei oder drei für Umsetzungen zur Verfügung stehen. Das Trixanthat der Zellulose hat Lieser, allerdings aus dispergierter Zellulose, herstellen können, die Reaktionsbereitschaft ist demnach vorhanden. In der Faser aber dürfte die Hydroxylgruppe in 3 ausfallen, von den übrigen wird eine Anzahl durch Bildung verhältnismäßig stabiler Brücken gebunden, so daß man wohl zwischen 1 und 2 freie Hydroxylgruppen vorliegen haben wird, wobei eher 1 als 2 anzunehmen ist. Es ergibt sich somit für die Baumwolle bzw. Zellstoffe etwa das folgende Verhältnis:

55 Moleküle im Kristall,
45 Moleküle mit je 1 OH-Gruppen = 45
100 Moleküle in der Faser mit = 45 OH

Jede dieser Hydroxylgruppen kann ein Molekül Wasser als Sorptionswasser binden, sie kann auch eine Azetylgruppe oder eine Methylgruppe aufnehmen. In 8proz. Natronlauge wird nur die Hälfte der Hydroxylgruppen eine Alkaliverbindung bilden, da anscheinend nur eine Hydroxylgruppe dazu befähigt ist, wie sogleich zu erkennen sein wird. Durch die Einwirkung starker Natronlauge wird die Zellulosefaser grundlegend und irreversibel verändert. Das Gitter der Zellulose wird unter Aufnahme von NaOH in das der Alkalizellulose I umgewandelt, aus der nur noch Hydratzellulose entstehen kann. Die höchste Aufnahme an NaOH beträgt 1 Mol/$C_6H_{10}O_5$, d. h. da auch im Kristall der Alkalizellulose NaOH gebunden ist, darf angenommen werden, daß jeder Glukoserest ein Molekül NaOH bindet. Da in den starken Laugen noch immer genügend NaOH vorhanden ist, daß sich auch weitere Mengen binden lassen könnten, so ist wohl sicher, daß nur eine der Hydroxylgruppen unter den gegebenen Bedingungen eine Alkaliverbindung eingeht. Ob räumliche Gründe dafür maßgebend sind, muß offen bleiben.

Zersetzt man die Alkalizellulose I, so nimmt die entstandene Hydratzellulosefaser etwa die dreifache Menge Farbstoff auf als die entsprechende native Faser. Die Desorptionsisotherme liegt sehr hoch, die Faser besitzt demnach eine wesentlich größere innere Oberfläche als vorher. Nach dem Auswaschen mit organischen Flüssigkeiten, ohne trocken zu werden, bleibt sie z. B. für die Azetylierung oder Methylierung besonders reaktionsfähig.

Entfernt man die letzten Spuren Wasser, so geht ein Teil der inneren Oberflächen wieder verloren. Wasser wird um die Hälfte mehr sorbiert als von der nativen Faser, ebenso wird um etwa die Hälfte mehr Farbstoff aufgenommen als vor dem Merzerisieren. Es hat den Anschein, daß die Menge amorpher Faserteile um 50 Proz. zugenommen hat, so daß die Verhältnisse wie folgt lauten:

32 Moleküle kristallin,
68 Moleküle nichtkristallin mit je 1 OH = 68
100 Moleküle mit = 68

Diese Faser, die identisch ist mit der frisch merzerisierten Faser als Alkalizellulose, bindet 1 Mol NaOH. Die Umsetzung mit $CS_2$ verläuft jedoch nur im amorphen Teil, da die Gitterkräfte zu groß sind und das Eindringen der Schwefelkohlenstoffmoleküle verhindern. Durch die Xanthogenierung erreicht man daher lediglich eine $\gamma$-Zahl von etwa 75. Erst wenn durch Auflösen der xanthogenierten Faserteile, was bei geringem Abpreßgrad bereits für Molekülteile gelten wird, der Lösungsdruck hinzutritt, kann die Xanthogenierung bis zu $\gamma$-Werten von etwa 120 weiterschreiten, um schließlich in Lösung bis zu $\gamma$-Werten von etwa 180 zu führen. Da auch im Semixanthogenat noch gebundene NaOH gefunden wird, wird durch den Xanthogenatrest eine zweite Hydroxylgruppe im selben Glukoserest zur Bildung einer Alkaliverbindung befähigt. Die Zunahme der amorphen Faserteile bei der Merzerisierung hat bereits G. Centola aus röntgenographischen Befunden geschlossen[15]).

Aus den Ergebnissen ist der Schluß erlaubt, daß die Xanthogenierung bei heterogener Umsetzung zuerst ausschließlich in der Stellung 2 erfolgt. Sind alle diese Stellungen besetzt, so erfolgt Umsetzung auch in Stellung 6. Dabei bleiben beträchtliche Anteile der Zellulose unumgesetzt. Es erhebt sich nun die Frage, in welcher Weise die Auflösung zur Viskose vor sich geht, ob eine Umesterung erfolgt oder in welcher Form diese verläuft.

An dieser Stelle ist noch darauf hinzuweisen, daß ganz allgemein Zellstoffe eine etwas größere innere Oberfläche zeigen als Baumwolle. Auch zahlenmäßig sind die Verhältnisse eindeutig, ohne daß grundsätzliche Unterschiede zu bemerken sind, so daß sich die geschilderten Beobachtungen sowohl auf Baumwolle als auch auf Zellstoffe anwenden lassen.

Die Frage, ob jedes einzelne Molekül einer Faser Xanthatreste trägt, oder ob ein bestimmter Anteil der Moleküle überhaupt nicht zur Umsetzung gelangt ist, muß noch offen bleiben.

Wir neigen der Ansicht zu, daß nur sehr wenige Moleküle eines Zellstoffes ausschließlich in kri-

[15]) Atti X. Congr. Intern. Chem. 4, 117 (1938).

stallisierten Bereichen liegen, daß also praktisch alle Moleküle einer Faser ein oder mehrere Xanthatreste tragen.

Mit dieser Vorstellung, von der wir glauben, daß sie ohne Zwang vertretbar ist, kann eine Vereinigung der Anschauungen von Lieser einerseits und von Staudinger[16]) andererseits erreicht werden. Sie steht in guter Übereinstimmung mit der Theorie der Fransenmizelle und erklärt Erscheinungen bei der Herstellung synthetischer Fasern, die nur mit einer Annahme von Primärstrukturen in der Viskose verständlich werden.

Bemerkung: In einer soeben erschienenen Arbeit findet P. H. Hermans auf anderem Wege als vermutlichen kristallinen Faseranteil bei Ramie 55 bis 60 Proz., für Viskosefasern 20 bis 25 Proz.[17]).

Zusammenfassung.

Aus unserer Untersuchung ergibt sich:

1. Die Xanthogenierung erfolgt aus räumlichen Gründen in erster Linie in Stellung 2 der Glukosereste, und zwar ausschließlich in den Oberflächen der kristallisierten Bereiche bzw. im amorphen Faserteil.

Mit fortschreitender Einwirkung von Schwefelkohlenstoff wird auch die Hydroxylgruppe in 6 in steigendem Maße für die Xanthogenierung herangezogen. Es ist keine Andeutung für eine Reaktion in Stellung 3 gefunden worden.

2. Die Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff ist in quantitativer Hinsicht gekoppelt mit der Bindung von Alkali durch die Zellulose.

Es besteht die Möglichkeit, daß das Alkali in Stellung 6 gebunden wird, wodurch die Aktivierung der Stellung 2 verursacht werden könnte. W. Schramek[18]) hat aus röntgenographischen Daten entnommen, daß in Alkalizellulose I die Alkalibindung bevorzugt in Stellung 6 erfolgt. Dies würde für den angenommenen Verlauf sprechen. Doch sind wir der Meinung, daß eine endgültige Entscheidung der Frage, ob die Xanthogenierung an der Stelle der Alkalibindung oder an anderer erfolgt, noch nicht möglich ist.

Wenn man aus den Ergebnissen von Versuchen an einfachen Alkoholen auf die Xanthogenierung schließen darf, dann wäre nicht unbedingt notwendig, die Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff an der Stelle der Alkalibindung anzunehmen.

3. Die Xanthogenierung verläuft mit Sicherheit nur im amorphen Teil der Faser bzw. an den Oberflächen der kristallinen Bereiche, da auch bei sehr lang dauernder Umsetzung mit überschüssigem $CS_2$ beträchtliche Mengen Glukose bzw. Zellobiose nachweisbar sind.

Auch eine theoretische Überlegung unter Berücksichtigung des Molekülmodells, der Fasermodelle und der verschiedensten Umsetzungen der Zellulose in heterogener Phase spricht für diese Annahme.

4. Mit fortschreitender Vorreife werden die amorphen Faserbereiche durch die Entstehung von Störstellen vergrößert, so daß der Xanthogenierungsgrad zunimmt. Diese Zunahme ist jedoch nicht sehr bedeutend und kann nicht als Maßstab für die Löslichkeit des betreffenden Xanthats gelten.

Eine ähnliche Auflockerung des Fasergefüges erfolgt durch Säureabbau und mechanische Feinstzerkleinerung.

5. Der Xanthogenierungsgrad eines Zellstoffes ist kein absolutes Maß dafür, ob mit diesem Zellstoff eine gut oder schlecht filtrierende Viskose erhalten werden kann.

* * *

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit.

[16]) J. prakt. Chem. **156**, 261 (1940).
[17]) Kolloid-Z. **109**, 14 (1944).
[18]) Kolloidchem. Beih. **40**, 130 (1934).

# Über die Lösung von Diffusionsproblemen durch die Binomialkoeffizienten des Pascalschen Dreiecks.

*Von Alfred Dobrowsky (Wien).* (Eingegangen am 21. November 1944)

Bisher ging man zur Lösung von Wärmeleitungs- oder Diffusionsproblemen immer von der Differentialgleichung

$$\frac{\partial s}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 s}{\partial x^2} \qquad (1)$$

aus. Verschiedene Funktionen, wie

$$s = C_1 e^{-q^2 Dt} e^{\pm iqx}$$

$$s = C_2 e^{-q^2 Dt} \begin{matrix}\sin\\ \cos\end{matrix}(qx)$$

$$s = \frac{C_3}{2\sqrt{\pi Dt}}\, e^{-\frac{(q-x)^2}{4Dt}}$$

$$s = C_4 \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{\sqrt{4Dt}}} e^{-\eta^2} \cdot d\eta$$

genügen als partikuläre Integrale der Differentialgleichung (1). Zur Lösung eines vorgegebenen Problems hatte man derartige Funktionen den

physikalisch gegebenen Randwerten anzupassen, was durchaus nicht einfach ist.

Im folgenden werde ich zeigen, wie man auf einem grundsätzlich anderen Weg, also ohne auf die Differentialgleichung (1) zurückzugreifen, eine vollständige Lösung von Diffusionsaufgaben erzielen kann.

Zur Darlegung der neuen Methode wird

1. die Diffusion und Wärmeströmung als eine zufällige Bewegung betrachtet,

2. gezeigt, wie eine momentane Verteilung, also die Konzentration eines diffundierenden Stoffes, durch die Binomialkoeffizienten des Pascalschen Dreiecks darstellbar ist,

3. durch die Übertragung der kürzlich veröffentlichten Methode der zeitlichen Quellenintegrale[1]) auf die Summierung der einzelnen vorhergegangenen momentanen Verteilungen der gesuchte Zustand berechnet.

## Diffusion und Wahrscheinlichkeit.

Die Bewegung eines diffundierenden Teilchens ist unabhängig von der Bewegung der anderen. Wenn aus einem bestimmten Bereich, in dem zwei Teilchen vorhanden waren, eines in eine bestimmte Richtung gewandert ist, so kann man über die wahrscheinliche Bewegungsrichtung des benachbarten gar nichts aussagen, denn das zweite Teilchen wird durch das erste nicht beeinflußt, es fehlt die Wahrscheinlichkeitsnachwirkung.

Unrichtig wäre die Überlegung, daß, wenn ein Teilchen eine bestimmte Wegrichtung eingeschlagen hat, es wahrscheinlich sei, daß es darauffolgend die entgegengesetzte Richtung einschlage. Bei oberflächlicher Betrachtung könnte man nämlich so argumentieren: Als Projektion der Bewegungsrichtung von z. B. 20 Intervallen ist eine zehnmal nach rechts und zehnmal nach links gerichtete Bewegung zu erwarten. Auf links sei daher rechts wahrscheinlicher.

Am besten hält man dieser Ansicht das wahrscheinlichkeitstheoretisch analoge Rouletteproblem entgegen, das den Vorteil größerer Anschaulichkeit besitzt.

Gesetzt es wäre beim Rouge et noir-Spiel als letztes Rot herausgekommen, so ist es nach der landläufigen aber irrigen Meinung vieler Spieler wahrscheinlicher, daß nun Schwarz kommt. Das ist aber durchaus unbegründet, denn die Anfangsbedingungen für den Kugellauf sind bei Beginn jedes Spieles die gleichen. Auch wenn siebenmal hintereinander Rot kam, ist als achter Wurf Rot oder Schwarz gleichwahrscheinlich. Dieser Tatsache wird von Spielern entgegengehalten, daß nach aller Erfahrung unter acht Würfen viermal rot und viermal schwarz zu erwarten sei. Siebenmal rot und einmal schwarz sei schon recht selten, dies gelte aber erst recht für achtmal rot. Hierbei übersehen sie, daß eine bestimmte Unordnung gleichwahrscheinlich ist wie eine bestimmte Ordnung. So ist eine Serie von 1 mal rot und 2 mal schwarz, 1 mal rot und 4 mal schwarz genau so wahrscheinlich, wie achtmal rot hintereinander. Gerade so ist es gleichwahrscheinlich, aus einem Sack mit Buchstaben diese in alphabetischer Reihenfolge zu ziehen wie in einer vorgegebenen ungeordneten Reihe. Während aber eine geordnete Reihe Aufsehen erregt, bleiben ungeordnete unbeachtet, weswegen sich die Tatsache, daß Ordnung und bestimmte Unordnung gleichwahrscheinlich sind, der oberflächlichen Anschauung nicht ohne weiteres darbietet.

Nach Einstein (1905) ist die Wanderung eines Teilchens aus Gebieten niedriger Konzentration nach Gebieten hoher Konzentration ebenso wahrscheinlich wie der umgekehrte Vorgang. Da aber in Gebieten hoher Konzentration sich mehr Teilchen befinden, so wird, im Ganzen gesehen, von dort eine Strömung nach Gebieten niedriger Konzentration einsetzen.

Bei der Diffusion wandern materielle Teilchen, bei der Wärmeleitung nach dem gleichen Gesetz die kinetische Energien der um die Ruhelage oszillierenden Teilchen.

In ihrer Arbeit: Zur innermolekularen Statistik, insbesondere der Kettenmoleküle, werfen E. Guth und H. Mark[2]) die Frage auf, wie groß die Wahrscheinlichkeit sei, daß das aus $n$-Gliedern (z. B. —C(H)(H)—C(H)(H)—) der Länge $l$ bestehende Kettenmolekül die statistische Länge $L$, gemessen in Einheiten von $l$, habe. Sie finden hierfür

$$W(n,l,L) = \frac{n!}{\left[\frac{1}{2}\left(n+\frac{L}{l}\right)\right]!\left[\frac{1}{2}\left(n-\frac{L}{l}\right)\right]!}\cdot\frac{1}{2^n} \qquad (2)$$

Losgelöst von der obigen Fragestellung ist der allgemeine Sinn dieser Formel folgender: Wenn $n$-Strecken der Länge $l$ in zufälliger Weise aneinander gereiht werden, so ist die zu erwartende Entfernung des Anfangs- und Endpunktes gleich $W(L, n, l)$.

Diese Betrachtung kann mit der Diffusion in Zusammenhang gebracht werden. Man kann sich die Bewegung eines diffundierenden Teilchens als zufällige Aneinanderreihung einzelner Elementarstrecken vorstellen. Die als durchschnittlich gleich groß angenommenen Elementarstrecken sind dann die freien Weglängen[3]).

Zur Anwendung auf Diffusionsprobleme nehmen wir zweckmäßig an (2) einige Änderungen

[1]) A. Dobrowsky, Über Diffusionsgleichungen IV: Über die Diffusion der durch Elektrolyse abgeschiedenen Massen. Kolloid-Z. **109**, 137 (1944).

[2]) E. Guth und H. Mark, S.-B. Akad. Wiss. Wien Abt. IIb **143**, 445 (1934).

[3]) Der Mittelwert der Projektion der freien Weglänge $l$ ist, was aber für das folgende unwesentlich ist,

$$l' = l \cdot \frac{\pi}{4} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\varphi \cdot d\varphi \simeq 0{,}785\, l.$$

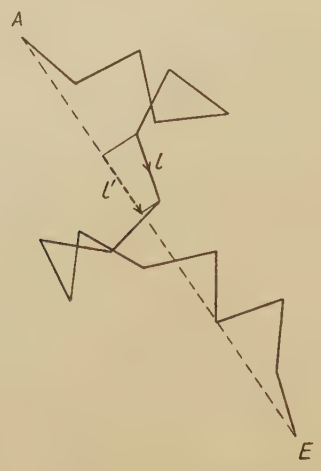



Fig. 1. $l$ = Vektor der freien Weglänge.
$l'$ = Projektion der freien Weglänge auf $L$.
$\overline{AE} = L = n\,l'$.

vor. Erst bedenken wir, daß die Zahl der zurückgelegten freien Weglängen der Zeit proportional ist, so daß wir $n$ durch die Zeit $\tau$ ersetzen können. Ferner setzen wir den Abstand eines Teilchens vom Aufpunkt gleich $p$. $W$ gibt dann die statistische Wahrscheinlichkeit an, nach der Zeit $\tau$ das Teilchen in der Entfernung $p$ anzutreffen, also ist $W$ gleichbedeutend mit der zu erwartenden Konzentration $s$. So erhalten wir einfach

$$s(\tau, p) = \frac{\tau!}{\left(\frac{\tau}{2}+p\right)!\left(\frac{\tau}{2}-p\right)!}\,\frac{1}{2^\tau}. \qquad (3)$$

Eine anschauliche Begründung dieser Formel kann an Hand des Galtonschen Brettes[4]) erbracht werden, der bekannten Vorrichtung, die uns den Lauf einer Kugel zeigt, die fortgesetzt zufällige Ablenkungen erfährt. Für ihre horizontale Bewegung gilt, daß an jedem Verzweigungspunkt Ablenkungen nach links und rechts gleich wahrscheinlich sind. Die vertikale Bewegung ist jedoch nicht dem Zufall anheimgestellt, sondern proportional der Zeit. Um die Wahrscheinlichkeit angeben zu können, die Kugel nach der Zeit $\tau$ mit einer seitlichen Abweichung von $p$ anzutreffen, hat man die Zahl der nach $p$ führenden Wege abzuzählen und durch die Zahl aller bis zu dieser Zeit überhaupt möglichen Wege zu teilen.

Nach der Zeit $\tau$ ist die Kugel — das wissen wir mit Sicherheit — in der $\tau$-ten Reihe anzutreffen, wenn wir dem ersten Verzweigungspunkt die Nummer Null zuteilen. Die Anzahl der dorthin führenden Wege geht aus dem Schema der Fig. 2 hervor.

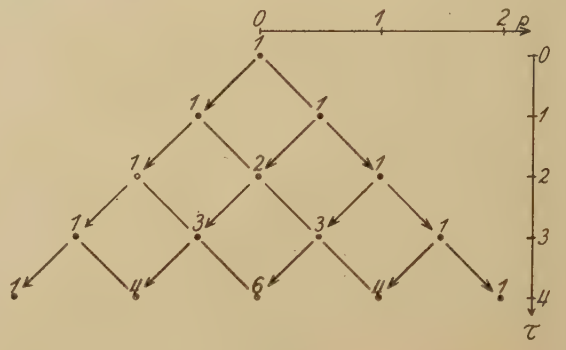



Fig. 2.

Vom Startpunkt ($\tau = 0$) ausgehend ist das Hinabfallen der Kugel nach rechts oder links gleich wahrscheinlich, daher schreiben wir an den beiden Verzweigungspunkten in der Reihe $\tau = 1$ die gleiche Wahrscheinlichkeit 1 an. Auch an diesen Punkten ist, wie überhaupt an jedem, die Wahrscheinlichkeit eines nach rechts oder links führenden Weges die gleiche. Zum Mittelpunkt der Reihe $\tau = 2$ führen aber zwei Wege, weshalb ihm die doppelte Wahrscheinlichkeit zugeschrieben wird. Man erkennt sofort das allgemeine Bildungsgesetz: Die Zahl der Wege, die zu einem Verzweigungspunkt hinführen, ist gleich der Summe der beiden zu ihm führenden Wegzahlen.

Fig. 3. Das Pascalsche Dreieck.

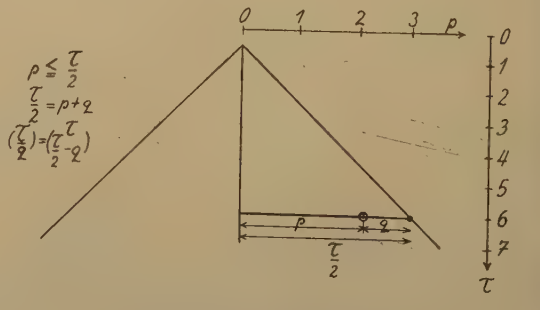



Fig. 4. Zur Berechnung der Binomialkoeffizienten des Pascalschen Dreiecks.

[4]) Siehe z. B. Cl. Schäfer, Einführung in die theoretische Physik, Bd. 2, 384 (Berlin und Leipzig 1929), oder F. Lubberger, Wahrscheinlichkeiten und Schwankungen (Berlin 1937), Beitrag von M. Czerny, Grundbegriffe und Gesetze der Wahrscheinlichkeiten und Schwankungen.

So kommt das sogenannte Pascalsche Dreieck zustande (Fig. 3), in dem jede Zahl die Summe der beiden schräg darüber stehenden ist. Nach dieser Vorschrift kann man das Zahlendreieck ohne weiteres fortsetzen. Die Zahlen sind die wohlbekannten Binomialkoeffizienten. Setzt man die Entfernung der einzelnen Verzweigungspunkte gleich der $p$-Einheit, so sieht man (Fig. 4), daß $\frac{\tau}{2} \geqq p$ sein muß, und daß die Zahlen des Pascalschen Dreiecks sind[5])

$$\binom{\tau}{q} = \binom{\tau}{\frac{\tau}{2} - q} = \frac{\tau!}{\left(\frac{\tau}{2} - p\right)! \left[\tau - \left(\frac{\tau}{2} - p\right)\right]!}. \quad (4)$$

Wie man leicht aus Fig. 3 ablesen kann, ist die Zahlensumme einer Horizontalreihe im Pascalschen Dreieck gleich $2^\tau$, das heißt, es führen in die Reihe $\tau$ im ganzen $2^\tau$ verschiedene, unter sich gleich wahrscheinliche Wege (Fig. 2).

Die Wahrscheinlichkeit, ein diffundierendes Teilchen nach der Zeit $\tau$ in der Entfernung $p$ anzutreffen, ist daher

$$W = \frac{\tau!}{\left(\frac{\tau}{2} - p\right)! \left(\frac{\tau}{2} + p\right)!} \frac{1}{2^\tau} \quad (5)$$

ganz in Übereinstimmung mit (3).

Jetzt ist der Nachweis zu führen, daß (3) mit der aus der Differentialgleichung (1) folgenden Diffusionsformel

$$s = \frac{1}{2\sqrt{\pi\vartheta}} e^{-\frac{x^2}{4\vartheta}} \quad (6)$$

äquivalent ist. $\vartheta$ ist das Produkt aus der Zeit $t$ und dem Diffusionskoeffizienten $D$. Wir wandeln nach der Stirlingschen Formel

$$n! = \sqrt{2\pi} \cdot n^{n+\frac{1}{2}} \cdot e^{-n}, \quad (n \gg 1)$$

die Fakultäten um und erhalten nach einigen Kürzungen

$$W = \sqrt{\frac{2}{\pi\tau}} \frac{1}{\left(1 + \frac{2p}{\tau}\right)^{\frac{\tau}{2} + p + \frac{1}{2}} \cdot \left(1 - \frac{2p}{\tau}\right)^{\frac{\tau}{2} - p + \frac{1}{2}}} \quad (7)$$

oder auch

$$W = \sqrt{\frac{2}{\pi\tau}} \exp\left[\left(-\frac{\tau}{2} + p + \frac{1}{2}\right) \ln\left(1 + \frac{2p}{\tau}\right) - \left(\frac{\tau}{2} - p + \frac{1}{2}\right) \ln\left(1 - \frac{2p}{\tau}\right)\right].$$

[5]) Man beachte, daß $\binom{a}{b} = \frac{a!}{b!\,(a-b)!}$ ist.

Entwickelt man die Logarithmen in Reihe

$$\ln\left(1 + \frac{2p}{\tau}\right) = 2\frac{p}{\tau} - 2\frac{p^2}{\tau^2} + \frac{8}{3}\frac{p^3}{\tau^3} - \ldots.$$

$$\ln\left(1 - \frac{2p}{\tau}\right) = -2\frac{p}{\tau} - 2\frac{p^2}{\tau^2} - \frac{8}{3}\frac{p^3}{\tau^3} - \ldots,$$

so wird

$$W = \sqrt{\frac{2}{\pi\tau}} \exp 2\left(-\frac{p^2}{\tau} + \frac{p^2}{\tau^2} + \ldots\right)$$

oder, wenn man das zweite Glied wegen $\tau \gg 1$ vernachlässigt

$$W = \sqrt{\frac{2}{\pi\tau}} e^{-\frac{2p^2}{\tau}}. \quad (8)$$

Gleichsetzung gibt mit dem noch frei zu wählenden Umrechnungsfaktor $U$

$$\left(\frac{\tau}{\frac{\tau}{2} - p}\right) \frac{1}{2^\tau} = \sqrt{\frac{2}{\pi\tau}} e^{-\frac{2p^2}{\tau}} = \frac{1}{U} \frac{1}{2\sqrt{\pi\vartheta}} e^{-\frac{x^2}{4\vartheta}}. \quad (9)$$

Wählen wir $U = 0{,}5$ so wird $p = \frac{x}{2}$ und $\tau = 2\,Dt = 2\,\vartheta$.

Wir wollen vereinbaren, die aus dem Gaußschen Wahrscheinlichkeitsintegral hervorgehenden Exponentialfunktionen kurz Gauß-Werte zu nennen und die von den Fakultäten sich ableitenden Pascal-Werte. Ein Vergleich der Gauß-Werte aus (6) mit den Pascal-Werten aus (9) gibt bei hinlänglich großem $p$ und $\tau$ gute Übereinstimmung, aber nicht bei kleinen Werten:

| | $U = 0{,}5$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| $t = 2; \tau = 4$ \| $x = 0$ | 2 | 4 | 8 |
| Gauß | 0,399 | 0,242 | — | — |
| Pascal | 0,375 | 0,250 | 0,062 | — |
| $t = 5;\ \tau = 10$ | | | | |
| Gauß | 0,252 | 0,206 | 0,113 | 0,010 |
| Pascal | 0,246 | 0,205 | 0,117 | 0,010 |

Durch Wahl eines großen Umrechnungsfaktors $U$ kann man beliebig genaue Übereinstimmung zwischen Gauß- und Pascal-Werten erreichen, doch würde dies das Vorhandensein von ausgedehnteren Tabellen von Pascal-Werten voraussetzen. In Anbetracht der kleinen von mir berechneten Tabelle wollen wir verabreden $U = 0{,}5$ zu wählen, wodurch ein Pascal-Wert definiert sein soll als

$$P_{x,\vartheta} = \left(\frac{2\vartheta}{\vartheta - \frac{x}{2}}\right) \frac{1}{2^{2\vartheta}}. \quad (10)$$

In Tabelle I sind die Pascal-Werte für alle geraden Zahlen bis $\tau = 64$, entsprechend $p = 32$ berechnet, also bis zur Grenze $\vartheta = 32$ und $x = 64$, soweit sie den Betrag von 0,0001 übersteigen.

Tabelle I.

| | $x$ | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 | 20 | 22 | 24 | 26 | 28 | 30 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $p$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| 0 | 0 | 1,0000 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 0,5000 | 2500 | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | 4 | 3750 | 2500 | 0625 | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | 6 | 3125 | 2344 | 0938 | 0156 | | | | | | | | | | | | |
| 4 | 8 | 2735 | 2188 | 1049 | 0312 | 0039 | | | | | | | | | | | |
| 5 | 10 | 2461 | 2051 | 1172 | 0439 | 0098 | 0010 | | | | | | | | | | |
| 6 | 12 | 2251 | 1934 | 1208 | 0537 | 0161 | 0029 | 0002 | | | | | | | | | |
| 7 | 14 | 2095 | 1833 | 1222 | 0611 | 0222 | 0056 | 0008 | | | | | | | | | |
| 8 | 16 | 1964 | 1746 | 1222 | 0666 | 0278 | 0085 | 0018 | 0002 | | | | | | | | |
| 9 | 18 | 1855 | 1669 | 1214 | 0709 | 0327 | 0117 | 0031 | 0005 | | | | | | | | |
| 10 | 20 | 1722 | 1602 | 1201 | 0739 | 0370 | 0148 | 0046 | 0010 | 0001 | | | | | | | |
| 11 | 22 | 1682 | 1542 | 1186 | 0762 | 0407 | 0178 | 0062 | 0017 | 0003 | | | | | | | |
| 12 | 24 | 1612 | 1487 | 1169 | 0779 | 0438 | 0206 | 0080 | 0025 | 0006 | 0001 | | | | | | |
| 13 | 26 | 1550 | 1439 | 1151 | 0791 | 0466 | 0233 | 0098 | 0034 | 0010 | 0002 | | | | | | |
| 14 | 28 | 1494 | 1395 | 1133 | 0800 | 0489 | 0257 | 0116 | 0044 | 0014 | 0004 | 0001 | | | | | |
| 15 | 30 | 1445 | 1354 | 1115 | 0805 | 0509 | 0280 | 0133 | 0054 | 0019 | 0005 | 0001 | | | | | |
| 16 | 32 | 1399 | 1317 | 1097 | 0808 | 0525 | 0300 | 0150 | 0065 | 0024 | 0008 | 0002 | | | | | |
| 17 | 34 | 1358 | 1283 | 1080 | 0810 | 0540 | 0319 | 0166 | 0076 | 0031 | 0011 | 0003 | 0001 | | | | |
| 18 | 36 | 1320 | 1251 | 1063 | 0810 | 0552 | 0336 | 0182 | 0087 | 0037 | 0014 | 0004 | 0001 | | | | |
| 19 | 38 | 1286 | 1222 | 1047 | 0809 | 0561 | 0352 | 0197 | 0098 | 0044 | 0017 | 0005 | 0002 | | | | |
| 20 | 40 | 1254 | 1194 | 1031 | 0807 | 0572 | 0366 | 0211 | 0109 | 0051 | 0021 | 0008 | 0002 | 0001 | | | |
| 21 | 42 | 1224 | 1168 | 1016 | 0804 | 0579 | 0379 | 0224 | 0120 | 0058 | 0025 | 0010 | 0003 | 0001 | | | |
| 22 | 44 | 1196 | 1144 | 1001 | 0801 | 0585 | 0390 | 0237 | 0131 | 0065 | 0030 | 0012 | 0004 | 0001 | | | |
| 23 | 46 | 1170 | 1121 | 0987 | 0797 | 0590 | 0401 | 0249 | 0141 | 0072 | 0034 | 0014 | 0005 | 0002 | 0001 | | |
| 24 | 48 | 1146 | 1100 | 0973 | 0793 | 0595 | 0410 | 0260 | 0151 | 0080 | 0039 | 0017 | 0007 | 0002 | 0001 | | |
| 25 | 50 | 1123 | 1080 | 0960 | 0788 | 0598 | 0419 | 0270 | 0160 | 0087 | 0044 | 0020 | 0008 | 0003 | 0001 | | |
| 26 | 52 | 1101 | 1060 | 0947 | 0783 | 0601 | 0426 | 0280 | 0170 | 0095 | 0049 | 0023 | 0010 | 0004 | 0001 | | |
| 27 | 54 | 1081 | 1043 | 0934 | 0779 | 0603 | 0433 | 0289 | 0178 | 0103 | 0054 | 0026 | 0011 | 0005 | 0002 | 0001 | |
| 28 | 56 | 1061 | 1025 | 0922 | 0774 | 0606 | 0439 | 0297 | 0187 | 0109 | 0059 | 0029 | 0014 | 0006 | 0002 | 0001 | |
| 29 | 58 | 1043 | 1008 | 0911 | 0768 | 0606 | 0445 | 0305 | 0195 | 0116 | 0064 | 0033 | 0016 | 0007 | 0003 | 0001 | |
| 30 | 60 | 1025 | 0993 | 0900 | 0763 | 0606 | 0450 | 0313 | 0203 | 0123 | 0070 | 0036 | 0018 | 0008 | 0003 | 0001 | |
| 31 | 62 | 1009 | 0978 | 0888 | 0758 | 0606 | 0455 | 0320 | 0210 | 0129 | 0074 | 0040 | 0020 | 0009 | 0004 | 0002 | 0001 |
| 32 | 64 | 0993 | 0963 | 0878 | 0753 | 0607 | 0459 | 0326 | 0217 | 0136 | 0080 | 0044 | 0022 | 0011 | 0005 | 0002 | 0001 |
| $\vartheta$ | $\tau$ | | | | | | | | | | | | | | | | |

Die Beschränkung auf gerade Werte ist notwendig, da bei der späteren Rechnung nur untereinander stehende Zahlen addiert werden können. Man läßt daher zweckmäßig die dazwischen stehenden Zahlen der Zeilen mit ungeradem $\tau$ einfach aus.

Wir kehren nochmals zur Gleichung (10) zurück. Sie besagt, daß die Masse 1 in $x = 0$ zur Zeit $\tau = 0$ aufgebracht, so diffundiert, daß die Konzentration im Feld durch

$$s = P_{x,\vartheta}$$

wiedergegeben wird.

Wodurch unterscheiden sich die Pascal-Werte von den Gauß-Werten und was ist durch die Einführung der Pascal-Werte gewonnen?

Für großes $x$ nehmen die Gauß-Werte asymptotisch ab, während die Pascal-Werte bei $\frac{\tau}{2} = p$ also bei $2\vartheta = x$ den Wert $\frac{1}{2^{2\vartheta}}$ und für $x = 2\vartheta + 1$ den Wert Null annehmen.

Die Gauß-Werte geben eine stetige Konzentrationskurve wieder, deren Verlauf durch ausführliche Tabellen der Exponentialfunktion[6]) oder der ersten Ableitung des Gaußschen Wahrscheinlichkeitsintegrals[7]) bequem darstellbar ist.

Durch die Pascal-Werte ist die Konzentration nur für einige Punkte berechenbar, denn die Fakultäten sind ja an ganzzahlige Werte von $p$ und $\tau$ gebunden. Die Fakultäten sind nicht tabelliert und geben keinen einfachen Überblick über die funktionelle Abhängigkeit von $s$ von $\vartheta$ und $x$.

Somit hat es den Anschein, daß die Einführung der Pascal-Werte keinen Fortschritt bringt.

Die Sache ändert sich aber, wenn wir folgende Frage stellen: In $x = 0$ entsteht durch Elektrolyse oder durch radioaktive Bestrahlung pro Zeiteinheit die Masse $m$, die von dort wegdiffundiert. Gesucht ist erstens das Konzentrationsfeld bei unendlicher Erstreckung des Feldes. Zweitens soll das Konzentrationsfeld berechnet werden, wenn in der Entfernung $\xi$ die Konzentration ständig auf Null gehalten wird. Dieser Fall ist physikalisch realisiert, wenn beispielsweise ein radioaktiv bestrahlter Diffusionsraum an ein Wasserreservoir angeschaltet wird. Drittens sollen die Massenbewegungen in beiden Fällen berechnet werden.

Für den ersten Fall erhält man[8]), ausgehend von der Differentialgleichung (1), in durchaus nicht einfacher Weise

$$s = m\left[x\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{x}{2\sqrt{\vartheta}}} e^{-\eta^2}\,d\eta + \sqrt{\vartheta}\,\frac{2}{\sqrt{\pi}}\,e^{-\frac{x^2}{4\vartheta}} - x\right]. \tag{11}$$

Mit den Pascal-Werten ergibt sich die Lösung ohne jede Rechnung durch folgende Überlegung von selbst:

Die von $\vartheta = 0$ bis $\vartheta = 1$ in $x = 0$ abgeschiedene Masse $m$ bewirkt nach der Zeit $\vartheta$ in $x$ einen Konzentrationsbeitrag von

$$s_1 = m\,P_{x,\vartheta},$$

die während der Zeit von $\vartheta = 1$ bis $\vartheta = 2$ abgeschiedene Masse aber von

$$s_2 = m\,P_{x,\vartheta-1} \text{ usw.},$$

usw., so daß die gesuchte Konzentration durch Superposition

$$s = m\sum_{\vartheta=0}^{\vartheta} P_{x,\vartheta} = m\vartheta\mathfrak{K}_x \tag{12}$$

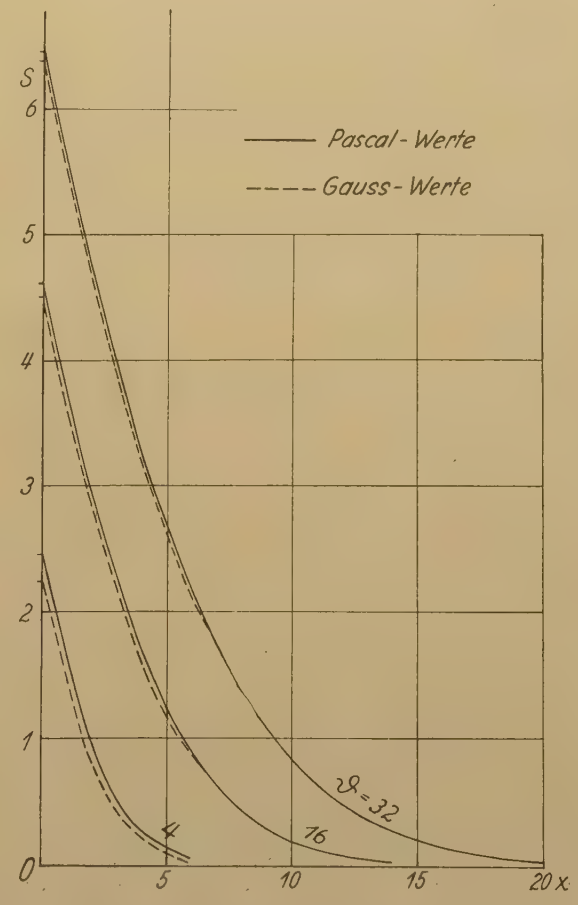



Fig. 5. Das Konzentrationsfeld bei der Diffusion eines durch Elektrolyse entstehenden Stoffes.

[6]) Keiichi Hayashi, Fünfstellige Tafeln der Kreis- und Hyperbelfunktionen sowie der Funktionen $e^x$ und $e^{-x}$ (Berlin 1941).

[7]) Jahnke-Emde, Funktionentafeln mit Formeln und Kurven (Leipzig und Berlin 1938).

[8]) A. Dobrowsky, Über die Diffusion der durch Elektrolyse entstandenen Massen. Kolloid-Z. **109**, 137 (1944).

wird, wenn wir mit dem Zeichen $^{\vartheta}\mathfrak{K}_x$ die Summe aller Pascal-Werte in der Kolonne $x$ bis zur Zeit $\vartheta$ einschließlich bezeichnen (Tabelle I).

Diese Art der Berechnung lehnt sich an die Methode der zeitlich genommenen Quellenintegrale an.

Die Übereinstimmung zwischen (11) und (12) zeigt, wenigstens für größere Werte von $x$ und $\vartheta$, Fig. 5.

Nun zur zweiten Frage. Eine Lösung, ausgehend von der Differentialgleichung (1), steht noch aus, jedoch ist mit Hilfe der Pascal-Werte das Problem auf höchst anschauliche Art zu lösen. Hierzu betrachten wir ein Galtonsches Brett, das die Eigentümlichkeit haben soll, daß in einer bestimmten Entfernung $p = \xi$ jede dort ankommende Kugel abgefangen wird und aus dem Spiel ausscheidet. Im Beispiel der Fig. 6 sind die ersten vier horizontalen Reihen ungestört,

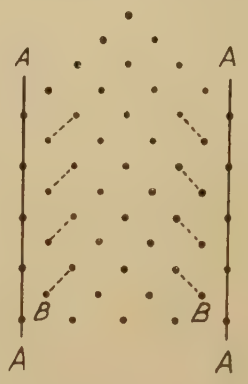



Fig. 6. Das gestörte Pascalsche Dreieck.

aber von der fünften Reihe ab scheidet die Kugel aus, die die Punkte der Linie $A$ irgendwo erreicht. Zu den Punkten $B$ führen nur die gestrichelten Wege.

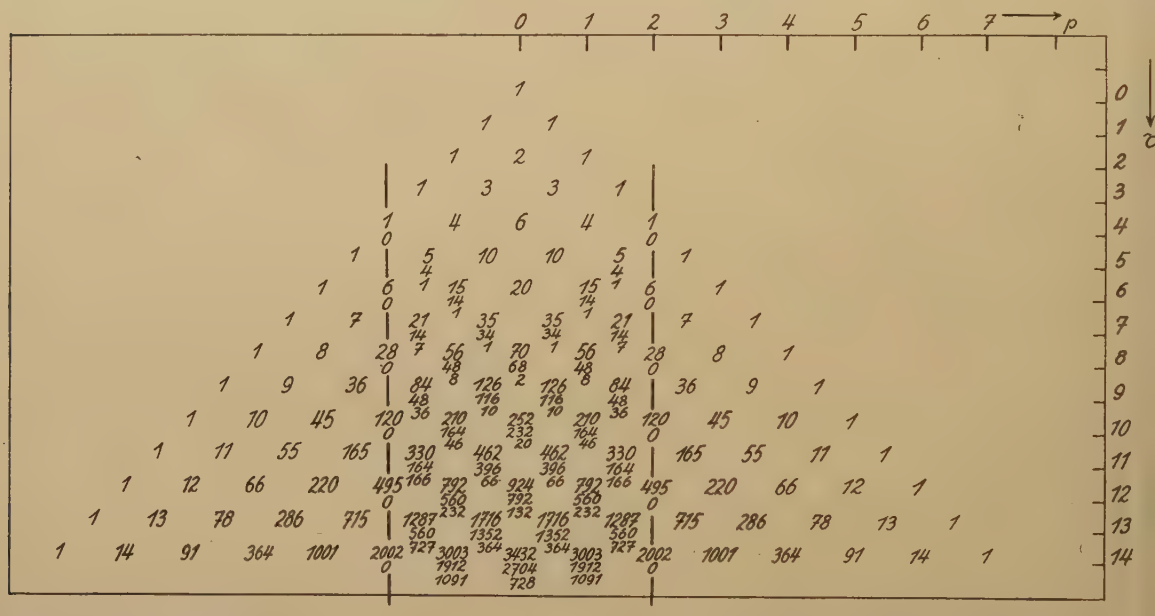



Fig. 7. Das gestörte Pascalsche Dreieck. Der Mankowert in Kolonne 1 in der 14. Horizontalreihe ist 1091 und ist aus den Binomialkoeffizienten des ungestörten Pascalschen Dreiecks berechenbar $\delta = 1091 = 1001 + 91 - 1$; im Text gibt (14) die allgemeine Formel hierfür wieder.

Bestimmt man die Zahl der zu den einzelnen Verzweigungspunkten führenden Wege, dann ergibt sich z. B. für $\xi = 2$ folgendes Bild des nunmehr gestörten Pascalschen Dreiecks (Fig. 7). Im Abstand $p = \xi$ besteht für die Anwesenheit einer Kugel ständig die Wahrscheinlichkeit Null. Unter den Binomialkoeffizienten des ungestörten Pascalschen Dreiecks sind die zu den einzelnen Verzweigungspunkten des gestörten Dreiecks hinführenden Wege für den Spezialfall $\xi = 2$ angeschrieben. Unter diesem Restwert $r$ steht die Differenz der oberen Zahlen, der Mankowert $\delta$.

Die Analogie ist offenbar: Die aus dem Spiel entschwindenden Kugeln sind die diffundierenden Teilchen, die aus dem Diffusionsraum in das große Reservoir gelangt sind, in dem wegen seiner Größe stets eine so niedrige Konzentration herrscht, daß eine Rückdiffusion ausgeschlossen ist.

Rechnet man mit den durch $\frac{1}{2^{\tau}}$ dividierten Werten, so gilt analog derselbe Zusammenhang zwischen Pascal-Wert $P$ = Konzentration im ungestörten Feld, der Restkonzentration $R$ und der Mankokonzentration $\Delta$

$$P - R = \Delta. \qquad (13)$$

Berechnet man für verschiedene $\xi$ derartig gestörte Dreiecke, so entdeckt man das allgemeine Gesetz:

$$\Delta p = P_{2\xi-p} + P_{2\xi+p} - P_{4\xi-p} - P_{4\xi+p} + \\ + P_{6\xi-p} + P_{6\xi+p} - \ldots. \qquad (14)$$
$$= \sum_{1}^{n} (-1)^{n-1} (P_{2n\xi-p} + P_{2n\xi+p}),$$

das für die Mittellinie des Dreiecks in

$$\Delta_0 = 2 (P_{2\xi} - P_{4\xi} + P_{6\xi} - \ldots.) \qquad (15)$$

übergeht.

Setzen wir wie früher $2p = x$, also $2\xi = z$ (mit $z$ $x$-Einheiten endigt also der Diffusionsraum), so gilt

$$\Delta x = P_{z-\frac{x}{2}} + P_{z+\frac{x}{2}} - P_{2z-\frac{x}{2}} - P_{2z+\frac{x}{2}} + \ldots. \qquad (14a)$$

und

$$\Delta_0 = 2 (P_z - P_{2z} + P_{3z} - \ldots.), \qquad (15a)$$

wobei $x$ gerade sein muß.

Die Restkonzentration ist, wenn wir die Indexbezifferung von (12) auch auf die anderen Zeichen erstrecken

$${}^{\vartheta}R_x = {}^{\vartheta}\mathfrak{Z}x - {}^{\vartheta}\Delta x. \qquad (16)$$

Hierzu ein Beispiel: Es soll die Konzentration in $x = 8$ bei $\vartheta = 32$ gefunden werden, wenn $z = 10$ ist, das heißt bei $x = 10$ das Ende des Diffusionsraumes an die Konzentration Null angeschlossen ist. ${}^{32}\mathfrak{Z}_8$ erhalten wir aus Tabelle I, wenn wir die Kolonne unter $x = 8$ bis einschließlich $\vartheta = 32$ herab addieren (1,3735), ${}^{32}\Delta_8$ erhält man nach (14a), wobei die Indexe in unserem Fall 6, 14, 16, 24 usw. sind. Man addiert die unter 6 und 14 stehenden Kolonnen und zieht die unter 16 stehende ab, die Summe unter $x = 24$ entfällt, wie man sieht. ${}^{32}\Delta_8$ ist somit 0,4870 + 0,0007—0,0001 = 0,4876 und ${}^{32}R_8 =$ 1,3735—0,4876 = 0,8859. In Fig. 8 ist das Konzentrationsfeld für $z = 10$ bei verschiedenen Zeiten neben dem ungestörten Feld dargestellt. Das schraffierte Gebiet, die Differenz $\Delta$, gibt den Massenverlust durch Abströmen aus dem Diffusionsraum an. Damit erledigt sich aber die dritte Frage ebenfalls einfach: Der Masseverlust des Diffusionsraumes ist

$$M_\vartheta = \sum_{0}^{x} {}^{\vartheta}\Delta x. \qquad (17)$$

Im ungestörten Fall ist die gesamte im Diffusionsraum vorhandene Masse, wie man unmittelbar aus der Fig. 5 abliest

$$M_\vartheta = \frac{{}^{\vartheta}\mathfrak{Z}_0 + {}^{\vartheta}\mathfrak{Z}x}{2} + \sum_{n=1}^{n=x-1} {}^{\vartheta}\mathfrak{Z}n. \qquad (18)$$

Damit haben wir alle Probleme fast ohne Rechnung in einfachster Weise gelöst. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß die neue Methode für die Fragen 2 und 3 Lösungen gibt, die auf andere Art kaum zu erhalten sind.

* * *

Man wird zugeben müssen, daß die Ableitungen an Anschaulichkeit und Klarheit nichts zu wünschen übrig lassen. Daß die Fakultäten nur zu einer punktweisen Konstruktion führen, ist kein ins Gewicht fallender Nachteil. Der schwache Punkt ist vielmehr, daß für Fakultäten bzw. die durch $\frac{1}{2^\tau}$ geteilten Fakultäten Tabellen fehlen. Die Berechnung der kleinen Tabelle mag in dieser Hinsicht einen Anfang bilden. Dazu ist das Rechnen mit Fakultäten kein Vergnügen, sie lassen sich nicht differenzieren, man ist meist auf Umformungen angewiesen.

Ein Beispiel, wie man eine Art Differenzierung an Binomialkoeffizienten durchführt:

Es soll das Konzentrationsgefälle an der Elektrode berechnet werden. An Stelle von $\left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_{x=0}$ hat man $2 ({}^{\vartheta}\mathfrak{Z}_1 - {}^{\vartheta}\mathfrak{Z}_0)$ zu bilden, der Faktor zwei rührt daher, daß die $p$-Einheit gleich ist 2 $x$-Einheiten.

$${}^{\vartheta}\mathfrak{Z}_0 = \binom{0}{0}\frac{1}{2^0} + \binom{2}{1}\frac{1}{2^2} + \ldots. \binom{2\vartheta}{\vartheta}\frac{1}{2^{2\vartheta}}$$

$${}^{\vartheta}\mathfrak{Z}_1 = \binom{2}{0}\frac{1}{2^2} + \ldots. \binom{2\vartheta}{\vartheta-1}\frac{1}{2^{2\vartheta}}.$$

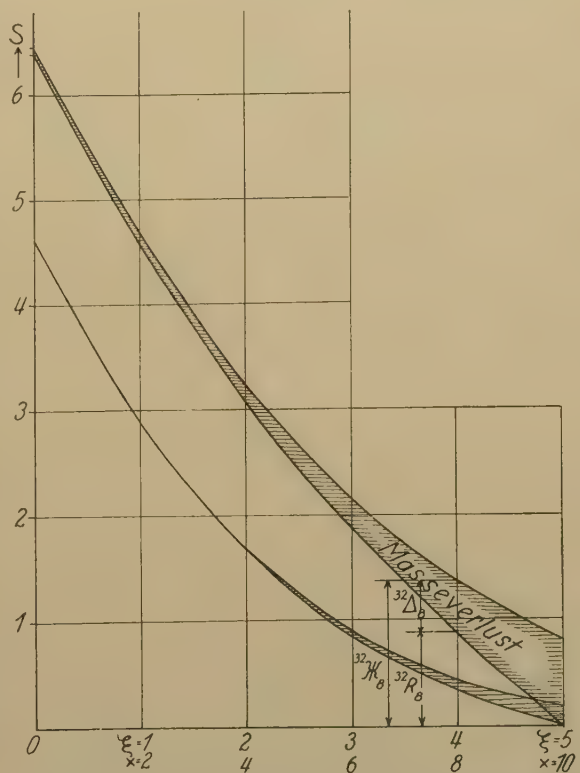



Fig. 8. Das Konzentrationsfeld und die Massenbewegungen im Diffusionsraum, der bei $\xi = 5$ an die Konzentration Null angeschlossen ist.

Nun ist

$$\binom{2p}{p} - \binom{2}{p-1} = \binom{2p}{p} \frac{1}{p+1},$$

daher für

$$2\,({}^{\vartheta}\mathfrak{K}_1 - {}^{\vartheta}\mathfrak{K}_0) = -\sum_0^p \binom{2p}{p} \frac{1}{p+1} \frac{1}{2^{2p}}.$$

Die Summe ist für $p = \infty$ gleich 2, daher ist ${}^{\vartheta}\mathfrak{K}_1 - {}^{\vartheta}\mathfrak{K}_0 = -1$, das heißt, das Konzentrationsgefälle an der Elektrode ist für großes $\vartheta$ zeitlich konstant, die Konzentrationskurve verläßt die Ordinate mit —45° (bei gleicher $p$- und $\vartheta$-Einheit oder wenn man $2x = p$ als Abszisseneinheit nimmt wie in Fig. 8 unter —60°.

Demgegenüber erhält man aus (11) einfacher

$$\left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_{x=0} = -m.$$

Zusammenfassung.

Zur Lösung eines Diffusionsproblems ging man bisher stets von der Differentialgleichung $\partial s/\partial t = D \cdot \partial^2 s/\partial x^2$ aus.

Es wird am Beispiel der Diffusion der durch Elektrolyse entstehenden Massen gezeigt, wie man durch die Binomialkoeffizienten des Pascalschen Dreiecks vollständige und zum Teil über das bisherige hinausgehende Resultate erhält. Die Äquivalenz der alten und neuen Methode wird bewiesen, eine Tabelle zur numerischen Berechnung wird mitgeteilt.

* * *

Meiner Frau Else Dobrowsky danke ich für Hilfe mannigfacher Art.

*Aus dem Virchow-Krankenhaus Berlin und dem Forschungsinstitut der AEG Berlin.*

# Über die Adsorption von Metallkolloiden an Bakterien.

*Von A. Jakob und E. Mahl (Berlin).*

(Eingegangen am 7. November 1944)

Die Untersuchungsmethoden zum Studium von Kolloidreaktionen haben in letzter Zeit durch die übermikroskopische Methode eine wertvolle Bereicherung erfahren. Dadurch sind Reaktionsprodukte, wie sie bei den verschiedenen Kolloidflockungen, sei es durch gegenseitige Adsorption einheitlicher Kolloidpartikel, sei es durch Adsorption verschiedenartiger Reaktionspartner, auftreten, einer direkten visuellen Beobachtung zugänglich geworden. Die ersten Erfolge hatte die übermikroskopische Methode bei der Untersuchung bestimmter Goldsolreaktionen an Virusproteinen [Kausche und Ruska[1])] zu verzeichnen. Dabei konnte die an Reagenzglasversuchen aus bestimmten Farbumschlägen indirekt gefolgerte Art des Reaktionsverlaufs bildmäßig dargestellt und somit bewiesen werden. Ebenso wurde die Anlagerung kolloiden Goldes an suspendierten anorganischen Teilchen studiert und interessante Einblicke über die Art der wechselseitigen Adsorption gewonnen [Thießen[2])] (z. B. Bevorzugung der Kanten bei der Adsorption).

In vorliegenden Untersuchungen wurde das Verhalten von Bakterien in Silber- und Goldsolen studiert. Wir benutzten hauptsächlich käufliche Silberpräparate wie Targesin, Collargol und dergleichen. Nach einer Kolloidadsorption wurde an verschiedenen Anaerobiern und besonders an Tetanusstämmen, Coli-B. und einigen Kokkenarten gesucht. Letztere wurden aus dem Grunde ausgewählt, da gerade hier einige durch Kokken verursachte Krankheiten, wie Gonorrhoe, durch kolloide Silberpräparate wirksam bekämpft werden können und eine eventuell zwischen Kokken und Kolloid stattfindende Reaktion eine Erklärung für den therapeutischen Wirkungsmechanismus der Präparate geben könnte. Es sei vorweg genommen, daß gerade bei diesen Reaktionspartnern eine einwandfreie Reaktion nicht aufgefunden wurde, d. h. eine Klärung dieser Frage nicht gelungen ist.

Zur Durchführung der Versuche wurden von einer Bakterienreinkultur, die meist auf Agarplatten gezüchtet waren, mit einer Platinöse vorsichtig Bakterien abgestrichen und in Wasser suspendiert. Ob dabei Leitungswasser, dest. Wasser oder physiologische Kochsalzlösung benutzt wurde, war für den Ausgang der Versuche ohne erkennbaren Einfluß. Die Bakteriensuspension wurde dann mit kolloider Silberlösung versetzt, die so stark verdünnt war, daß sie eben noch einen schwachen Gelbstich aufwies. Nach einer Reaktionszeit von mindestens $^1/_2$ Stunde wurde ein von der Suspension mit einer Platinöse entnommenes Tröpfchen auf die übliche Weise im Übermikroskop [elektrostatisches AEG-Übermikroskop[3])] untersucht.

Parallel dazu wurden auch lichtmikroskopische Untersuchungen im Dunkelfeld durchgeführt (Zeiss-Ultraphot), um den Vorgang der

[1]) G. H. Kausche und H. Ruska, Kolloid-Z. **89**, 21 (1939).

[2]) P. A. Thießen, Kolloid-Z. **101**, 241 (1942.)

[3]) Vgl. H. Mahl, Kolloid-Z. **91**, 105 (1940).

Adsorption am nassen Präparat direkt zu verfolgen. Hierzu wurde auf einem planen Glasobjektträger ein Tröpfchen aus der reinen Bakteriensuspension aufgebracht und mit einem Deckgläschen überdeckt. Beobachtet wurde mit Ölimmersion und Kardioid-Kondensor-Beleuchtung. Zum Studium der Kolloidreaktion wurde an den Rand des Deckgläschens ein Tropfen der Kolloidlösung gebracht, wobei die kolloiden Silberteilchen in die Bakteriensuspension eindiffundierten und als helle Beugungsscheibchen, die in lebhafter Brownscher Molekulargewegung sind, ebenso wie die Bakterien bequem beobachtet werden konnten.

## Ergebnisse.

Da sowohl Metallkolloide[4]) als auch Bakterien[5]) in ihren natürlichen Suspensionsmitteln negativ geladen sind, dürfte im allgemeinen eine gegenseitige Adsorption nicht stattfinden, wenn nicht in dem benutzten gemeinsamen Suspensionsmittel eine Umladung des einen Reaktionspartners auftritt. Die meisten Bakterien, die wir in neutralem oder schwach angesäuertem Wasser mit den verschiedenen Silberkolloiden gemeinsam suspendierten, zeigten auch keine ausgeprägte Adsorptionsneigung. Sie erschienen im übermikroskopischen Bild als reaktionsloses Gemisch (vgl. z. B. Fig. 4). Reaktionslos verhielten sich so: Coli-B., Diphtherie-B., Pyocyaneus-B., Prodigiosus-B., Putrificus-B., Rauschbrand-B. u. a. Im Gegensatz dazu zeigte ein Tetanusstamm X eine ausgeprägte Adsorptionsneigung. In neutraler oder schwach saurer Targesinlösung trat hier in jedem Fall eine kräftige Kolloidadsorption besonders an den Geißeln ein (Fig. 1), dagegen fast nicht oder in viel geringerem Maße an den Bakterienmembranen. Selbst abgefallene Geißeln, die auf dem Objektträger häufig beobachtet wurden, adsorbierten sehr stark das Metallkolloid; nicht dagegen leere Bakterienkapseln, die als Rest abgestorbener Bakterien anzusehen sind (Fig. 2). Dieser Unterschied in der Kolloidadsorption an den Geißeln und der Bakterienhülle weist darauf hin, daß die Bakteriengeißeln eine andere Ladung tragen können als die Hülle[6]). Die Tetanusbakterien verhielten sich gegen die anderen Silberpräparate (Collargol, Choleval) und gegen Goldsol ganz ähnlich (Fig. 3). Lediglich Protargol erwies

Fig. 1. Tetanus-Keim (Stamm X) mit Targesinlösung behandelt. (Vergrößerung: 9000:1.) Die Kolloid-Adsorption findet vorwiegend an den Geißeln statt.

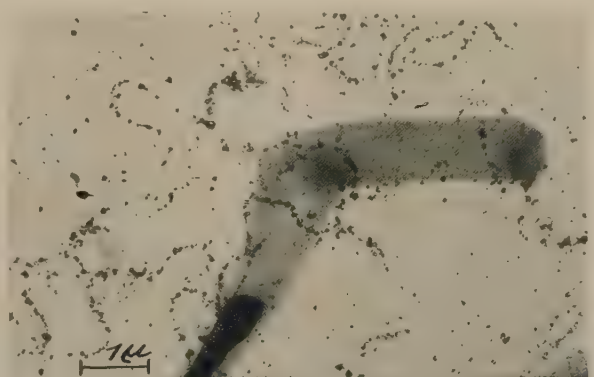



Fig. 2. Tetanus-Keim mit Targesinlösung behandelt. (Vergrößerung: 9000:1.) Das Präparat zeigt viele abgerissene Geißeln mit adsorbierten Ag-Teilchen und leere Bakterienmembranen ohne adsorbiertes Ag.

[4]) Vgl. z. B. R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 5. Auflage (Leipzig 1925), 139.

[5]) Bechhold, Z. physik. Chem. **48**, 385 (1904).

[6]) Die elektrische Ladung der Bakteriengeißeln, sei sie nun positiv wie bei dem untersuchten Tetanusstamm, oder negativ, wie sie vermutlich bei den Bakterien ist, die keine Silberadsorption zeigen, ist möglicherweise zusammen mit der Brownschen Molekularbewegung die Hauptursache der Geißelbewegung bei den Bakterien. Auf jeden Fall ist durch die gegenseitige Abstoßung der Geißeln eine dauernde Bewegung der Geißeln gut verständlich, die ohne diese Abstoßungskräfte verfilzen müßten. Eine Eigenbewegung der Geißeln ist schon wegen ihrer geringen Dicke von weniger als 20 mµ und der 100 bis 1000mal so großen Länge sehr unwahrscheinlich.

Fig. 3. Tetanus-Keim (Stamm X) mit Goldsol behandelt. (Vergrößerung: 9000:1.)

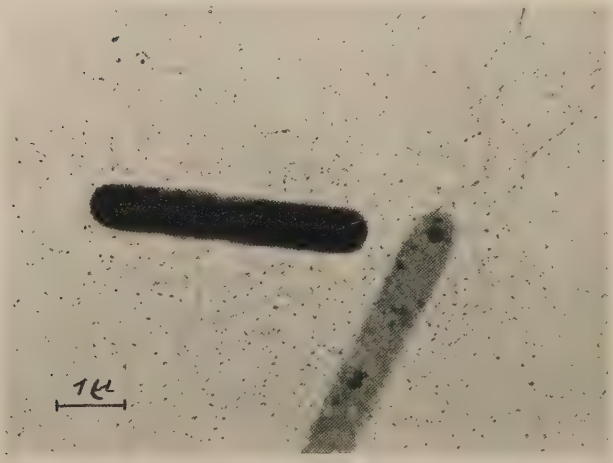



Fig. 4. Tetanus-B.(Stamm 58, Zeißler) mit Goldsol behandelt. (Vergrößerung: 9000:1.) (Reaktionsloses Gemisch.)

sich als ungeeigneter Reaktionspartner, da sich die Bakterien in seiner Lösung mit einer dicken schleimigen Umhüllung umgaben, die anscheinend durch das eiweißhaltige Schutzkolloid verursacht wurde.

Bei anderen auf gleichem Nährboden gezüchteten Tetanusstämmen (Stamm 58, 66 und 67 Zeißler), die sich morphologisch nicht merklich von dem erstgenannten unterschieden, wohl aber eine wesentlich stärkere toxische Wirkung (an Mäuseversuchen geprüft) aufwiesen, gelang eine Kolloidadsorption merkwürdigerweise nicht (Fig. 4). Die starke Kolloidadsorption an den Geißeln des einen Stammes scheint demnach eine spezifische Eigenschaft dieses Tetanusstammes darzustellen. Sie kann, wenn man nicht eine verschiedene chemische Zusammensetzung der Bakterienhüllen bzw. Geißeln annehmen will, ihre Ursache in unterschiedlichen Stoffwechselprodukten (z. B. Toxine) haben, die sicherlich die Bakterien als Adsorptionsschicht überziehen werden und je nach ihrer Zusammensetzung verschieden ionisiert sein können.

Besonders eindrucksvoll ließ sich bei dem „positiven" Tetanusstamm am nassen Präparat die Kolloidadsorption im Dunkelfeld direkt verfolgen. Schon wenige Sekunden, nachdem der erste Schwarm der Kolloidteilchen in lebhafter Bewegung die Bakterien (von denen nur die Körper sichtbar waren, nicht aber die Geißeln) ähnlich wie ein Mückenschwarm umschwirrten, blieben einzelne Partikel an den Bakterien meist in einem kleinen Abstand daran hängen. Nach einiger Zeit schien es so, als ob die Bakterienkörper mit langen Perlketten behängt seien, die zum Teil in lebhafter Bewegung waren, deren Schnüre von den weiterhin unsichtbaren Geißeln gebildet wurden.

An diesem Kolloid-Reaktionsprodukt läßt sich auch wie bei den klassischen Kolloidflokkungsreaktionen der Einfluß von $p_H$-Änderungen auf die Adsorptionskräfte bequem studieren. Läßt man Alkali (Sodalösung) unter das Deckglas strömen, dann lösen sich sehr bald die einzelnen Kolloidpartikel von den Geißeln ab, bis schließlich nur noch der bloße Bakterienkörper zu sehen ist. Bei einer analogen Neutralisation durch eine schwache Säure, wie Essigsäure, tritt wieder Adsorption ein usw.

Setzt man die Tetanusbakterien einem elektrischen Feld aus (durch Zuführung zweier Goldblattelektroden unter dem Deckglas), so wandern die Bakterien ebenso wie auch die Ag-Teilchen an den positiven Pol, wodurch nachgewiesen ist, daß bei den Bakterien als Ganzes die negative Ladung überwiegt. Dieser Befund widerspricht scheinbar dem Adsorptionsbefund, nach dem doch zur Adsorption der negativen Silberteilchen ein positiver Partner Voraussetzung ist. Wie jener Versuch aber weiter gezeigt hat, erfolgt die Adsorption fast ausschließlich an den Geißeln, nicht aber am Bakterienkörper. Dieser kann demnach negativ geladen sein und mit seiner Ladung die der Geißeln überwiegen.

Eine deutlich erkennbare Adsorptionsneigung, die zwar wesentlich geringer war als bei dem behandelten Tetanusstamm, fanden wir noch bei einigen anderen Bakterien. So adsorbierten besonders Novy-B. in schwach essigsaurer Kolloidlösung ($p_H \sim 4—5$). Auffällig war, daß die Silberteilchen, die aus einer Collargollösung stammten, auch hier vorwiegend an den Geißeln adsorbiert wurden, am Bakterienkörper selbst dagegen kaum (Fig. 5). In neutraler Lösung war eine Adsorption nicht einwandfrei festzustellen.

Bei stärkerem Ansäuern schien es so, als ob die Adsorptionsfähigkeit wieder abnahm. Mit Targesinlösung, die wir für die meisten übrigen Versuche benutzt hatten, gelang die Kolloidadsorption nicht einwandfrei, wohl aus dem Grunde, da hier beim Ansäuern sehr schnell ein vorzeitiges Ausflocken des Kolloids eintrat. Collargol, das zwar keinen so feinen und gleichmäßigen Dispersionsgrad aufweist wie Targesin, ist gegen Ansäuern wesentlich unempfindlicher.

Von geißellosen Bakterien zeigte ein unbegeißelter Proteusstamm eine merkliche Adsorption. Dabei wurde beobachtet, daß in ein und demselben Probetröpfchen, also auf einem Präparat, Bakterien vorhanden waren, die entweder dicht mit den Kolloidteilchen besetzt erschienen (Fig. 6a) oder gar keine Adsorption zeigten (Fig. 6b). Gelegentlich fanden wir sogar Bakterien, bei denen nur ein Teil des Bakterienkörpers das Kolloid adsorbiert hatte (Fig. 6c). Das weist darauf hin, daß die Oberfläche eines Bakterienkörpers nicht immer einheitlich aufgeladen zu sein braucht. Erklärt könnte diese Erscheinung durch eine positive Adsorptionsschicht von Stoffwechselprodukten werden, die die Bakterienkörper nicht immer vollständig zu überziehen braucht. Vielleicht bietet die Kolloidadsorptionsmethode überhaupt eine einfache Möglichkeit, den Sitz und die Austrittsstellen bestimmter „positiver" Stoffwechselprodukte bei geeigneten Bakterien nach zuweisen. Durch Versuche an „gewaschenen" im Vergleich zu „ungewaschenen" Bakterien, ähnlich wie sie zum Studium der toxischen Wirksamkeit gerade von Tetanusbakterien schon vielfach durchgeführt worden sind[7]), müßte ein solcher Nachweis möglich sein.

Fig. 5. Novy-Bakterien (Stamm 105 Zeißler) mit angesäuerter ($p_H \sim 4$—5) Collargollösung behandelt. (Vergrößerung: 15000:1.)

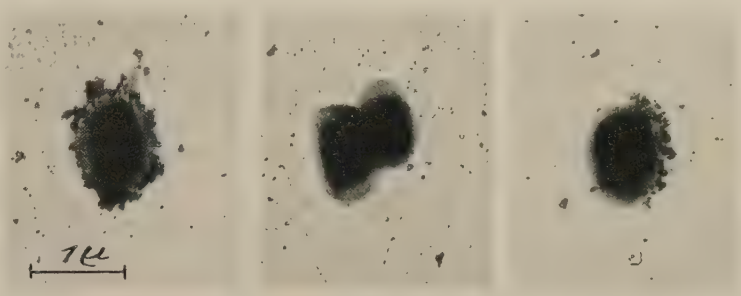



Fig. 6. Proteus-Bakterien mit Targesin behandelt. (Vergrößerung: 12000:1.
a) Bakterium mit allseitiger Kolloid-Adsorption. b) Reaktionslose Bakterien.
c) Bakterium mit teilweiser Adsorption.

## Zusammenfassung.

Wir stellen fest, daß Silber- und Goldkolloide ein sehr unterschiedliches Adsorptionsverhalten an Bakterien zeigen. Die meisten untersuchten Bakterien verhalten sich in annähernd neutraler Flüssigkeit praktisch reaktionslos. Eine besonders ausgeprägte Kolloidadsorption, vorwiegend an den Geißeln, zeigt besonders ein Tetanusstamm X, während andere Tetanusstämme keine Adsorption ergaben. Diese Unterschiede in ein und derselben Bakterienart sind vermutlich auf die in verschiedenen Bakterienstämmen unterschiedlichen Stoffwechselprodukte zurückzuführen.

Über weitere Versuche besonders medizinisch-biologischer Art berichten wir in einer medizinischen Zeitschrift.

* * *

Für die Überlassung der anaeroben Bakterienstämme danken wir Herrn Prof. Zeißler, Bakteriologisches Institut des Krankenhauses Hamburg-Altona. Die Targesin-Präparate wurden uns dankenswerter Weise von der Firma Goedecke, Berlin, zur Verfügung gestellt.

[7]) Vgl. z. B. in: Hans Schmidt „Grundlagen der spezifischen Therapie", Kapitel über Tetanus (Berlin 1940), 847.

# Referate.

## II. Film- und Fadenforschung

Schmid, G., E. Beuttenmüller und A. Rief, **Der Abbau von Fadenmolekülen mit Ultraschall und seine Konzentrationsabhängigkeit.** (Kunststofftechnik **13**, 65, 1944.)

Es zeigt sich, daß Fadenmolekeln verschiedenster Kettenlänge durch Ultraschall zu untereinander gleichlangen Bruchstücken abgebaut werden. So weisen 3 Polystyrole eines ursprünglichen Molekulargewichtes von 850000, 350000 und 192000 nach 5minutiger Beschallung ein Molgewicht 100000 auf. Bei weiterer Beschallung verläuft die Abnahme des Molgewichtes gleichmäßig weiter. Zur Erklärung dieses Verhaltens dient das Bild eines über die Zeit von $10^{-6}$ Sek. starren Gestrüppes von Makromolekeln. In ihm wird der Schallimpuls schneller fortgeleitet als in der Flüssigkeit, so daß es zwischen Gerüst und Lösungsflüssigkeit zu einer Relativbewegung kommt. Infolge der auftretenden Schwingungen zerreißen die Molekeln. Daher entsteht bei niedrigen Konzentrationen kein Abbau, denn das Gerüst kommt nicht zur Ausbildung. Umgekehrt ist bei hohen Konzentrationen das Gerüst zu starr. So erklärt sich der optimale Abbau bei mittleren Konzentrationen.

H.-J. Orthmann.

## III. Kolloidforschung

Harms, H., und R. Grafe-Klapproth-Halle, **Randbedingte Kugelpackungen und Modellversuche zur Raumbeanspruchung von Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen.** (Nova Acta Leopold. N. F. **13**, Nr. 95, 1943.)

Im Rahmen der molekulartheoretischen Behandlung von Flüssigkeiten werden die bei Mischungen auftretenden Volumenkontraktionen bzw. -dilatationen in ihrer Abhängigkeit von Packungseffekten untersucht. Den Molekülen wird auf Grund der Rotationsbewegungen Kugelgestalt zugeordnet, so daß die Berechnungen und Modellversuche mit Kugeln einheitlicher Größe bzw. bei Mischungen mit Kugeln bestimmter Radienquotienten durchgeführt werden können. Hierbei werden unter Berücksichtigung der Randbedingungen die Raumerfüllungen bei kubischen und zylindrischen Gefäßen für kubische und hexagonal dichteste Lagerung berechnet. In Tabellen werden die zur Berechnung der Kugelvolumen erforderlichen Kugelzahlen für größer werdende Gefäßabmessungen (bis zu 100fachem Kugelradius) gebracht. Die Raumerfüllung als Quotient von Kugelvolumen/Gefäßvolumen zeigt sich abhängig vom Verhältnis Kugelradius/Kantenlänge bzw. Radius des Gefäßes. Die daraus sich ergebenden Kurven gehen alternierend in den für die beiden Kugelpackungen charakteristischen Wert über.

Die experimentellen Ergebnisse mit Schüttungen gleichgroßer Kugeln zeigen für die Raumerfüllung ähnlich verlaufende Werte wie die hexagonal dichteste Packung. Die Abweichungen sind durch das Auftreten anderer Kugelanordnungen bedingt, wie sie u. a. von Smith, Foote und Busang bestimmt wurden. Für Mischungen von Kugeln mit verschiedenen Radienquotienten zeigen sich Volumenkontraktionen, die durch den Einbau der kleineren Kugeln in die Hohlräume zwischen den größeren Kugeln bedingt sind.

Ein Hinweis auf Mischungen anisotroper Moleküle, denen keine Kugelgestalt zugeordnet werden kann, zeigt, daß experimentell bestimmte Volumendilatationen (z. B. von Cyclohexan—$CS_2$, Cyclohexan—Benzol) ebenfalls durch Packungseffekte erklärt werden können. K. A. G. Meyer.

Schulz, G. V.-Rostock, **Viskosität und Konstitution.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **50**, 122, 1944.)

Beziehungen zwischen Molekülbau und Viskosität sind bei Gasen am meisten geklärt. Die Übertragung auf reine Flüssigkeiten macht Schwierigkeiten, weil deren Struktur noch nicht genügend erkannt ist. Daher dient die Untersuchung der Viskosität von Flüssigkeiten vorläufig mehr der Untersuchung der Gesamtstruktur dieser Systeme als der Konstitution der sie aufbauenden Moleküle. Ganz anders geht die Theorie vor bei der Behandlung von Lösungen. Man sieht im Gelösten Teilchen, welche die laminare Strömung des als kontinuierlichen Mediums aufgefaßten Lösemittels beeinflussen. Dabei spielt die räumliche Form der Teilchen die Hauptrolle. Die in vielen Fällen erzielten wertvollen Erfolge fehlen aber noch bei Lösungen kettenförmig gebauter Makromoleküle. — Bei solchen Untersuchungen darf die Konstitution (chemische Gestalt nach der „Strukturformel") nicht verwechselt werden mit der physikalischen Gestalt. Denn der (teilweisen) Drehbarkeit um die Valenzachsen entsprechen sehr verschiedene Möglichkeiten der Raumerfüllung. — Diese Angelegenheiten werden eingehend begründet und angeregt, den Widerspruch zu beseitigen, der noch zwischen den hydrodynamischen Rechnungen und den Versuchsergebnissen an Kettenmolekülen besteht. Hauptsächlich sei festzustellen, wie stark die Moleküle in Lösungen deformiert und deformierbar sind.

Im Gegensatz zu Staudinger, der in der Aussprache rät, die Eiweiße vorläufig außer dem Spiel zu lassen, wünscht Kratky gerade deren bevorzugte Behandlung. Denn sie besitzen homodisperse Lösungen und haben eine zeitlich unveränderte Gestalt im Gegensatz zu den synthetischen Fadenmolekülen. Die hydrodynamischen Rechnungen seien deshalb einfacher. Die von Schulz betonte Unsicherheit der Gestalt, auch die Unsicherheit der Deutung durch Abweichung von der Kugelform oder starke Hydratation gelte nicht mehr für alle Eiweiße. — Fricke warnt hier vor Schlüssen aus der Elektronenmikroskopie, weil die Oberflächenenergie ursprünglich gestreckte Moleküle abrunden kann. F. H. Müller weist auf die Knäuelungen hin. R. E. Lg.

Malmgreen, H., und O. Lamm-Upsala, Universität, **Dispersitätsmessungen an hochmolekularen Kaliummetaphosphaten.** (Z. anorg. allg. Chem. **252**, 256, 1944.)

Es wurden hochmolekulare Kaliumphosphate unter wechselnden thermischen Bedingungen dargestellt und mittels Ultrazentrifugierung, Diffusion und Viskosität untersucht. Aus den Messungen geht hervor, daß jeder Synthesetemperatur eine gewisse Molekulargröße entspricht, welche in dem untersuchten Temperaturintervall (260—665°) mit der Synthesetemperatur steigt. Die eingehende Untersuchung der Polydispersität zeigt, daß die Präparate bei langer Erhitzungsdauer gegen Einheitlichkeit tendieren. In Lösung sind die Substanzen nicht unbegrenzt haltbar,

jedoch genügend lange für die Untersuchung. Auch in fester Form erfahren die Präparate Veränderungen, jedoch bedeutend langsamer. D.

Seeliger, R.-Greifswald, **Bemerkung zur Theorie des Kathodenfalls.** (Z. Physik **122**, 109, 1944.)

Für die Ableitung der die Erscheinungen im Kathodenfallgebiet beschreibenden Beziehungen werden im allgemeinen weitgehend vereinfachende Annahmen gemacht, da einerseits der Verlauf der zu beachtenden Elementarprozesse quantitativ noch nicht hinreichend bekannt ist, andererseits aber eine exaktere mathematische Behandlung der Probleme mit großen formalen Schwierigkeiten verbunden ist, so daß sich Beziehungen ergeben, die physikalisch nicht mehr sinnvoll gedeutet werden können. — Der Verfasser untersucht unter Anwendung einer von A. v. Engel und M. Steenbeck entwickelten Theorie, in der im wesentlichen ein einfacher Ansatz für die Beweglichkeit der Ionen, der Verlauf der Elektronenionisation entsprechend dem Vorschlag von Townsend und ein linearer Abfall der Feldstärke im Bereich des Kathodenfalls vorausgesetzt wird, die Bedingungen für die Abhängigkeit des Ionisationskoeffizienten von der Feldstärke, so daß die experimentellen Ergebnisse durch die auf theoretischem Wege abgeleitete Charakteristik des Kathodenfalls mit einer befriedigenden Übereinstimmung dargestellt werden können. Das Ergebnis wird geometrisch veranschaulicht und physikalisch durch eine Extremalforderung gedeutet, die aus der Theorie des normalen Kathodenfalls bekannt ist. Haase.

Liesegang, R. E.-Frankfurt a. M., **Öl und Papier, II.** (Fette u. Seifen **51**, 232, 1944.)

Mittels einer besonderen Versuchsanordnung wird gezeigt, in welcher Weise kapillar aufsteigendes Wasser in ein ölgetränktes Papier eindringt. Das Wasser wird hierbei in kurzer Zeit an die Faser gebunden und verdrängt das Öl. Beim Einhängen eines ölgetränkten Papiers in eine verdünnte wässerige Malachitgrünlösung verdrängt diese gleichfalls das Öl nach außen. Beim kapillaren Aufstieg von Farbstoffmischungen durch die seinerzeit (I, Fette u. Seifen **50**, 437) beschriebenen Ölriegel zeigten sich auffallende Unterschiede bei einigen Riechölen. Die Farbstoffmischung war eingestellt auf verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit in reinem Papier. Das Verfahren könnte zur gruppenweisen Trennung von Ölen ausgewertet werden. Abweichungen von den beschriebenen Erscheinungen können sich ergeben beim Wechseln mit der Menge des Öles oder des Farbstoffes. D.

## IV. Methoden, Apparate und Analyse

Fischer, R., und W. Iwanoff-Graz, **Die Anwendung verschiedener Adsorbentien zur Erkennung, Bestimmung und Reinigung organischer, meist stark wirkender Verbindungen.** (Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **1943**, 361.)

Untersuchungen von 115 organischen, stark wirkenden pflanzlichen und synthetischen Verbindungen hinsichtlich ihrer Adsorbierbarkeit. Es wurde hierbei das Verhalten gegenüber sieben Adsorptionsmitteln (Kohle, Aluminiumoxyd, Frankonit, Floridin, Kalziumkarbonat, Bolus, Talk, Milchzucker) geprüft und außerdem die einzelnen Substanzen, in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst (wie Äther, Chloroform, Benzol. Azeton, Alkohol, Wasser), auf das Adsorbens zur Einwirkung gebracht. Verwendet wurden 1 bis 2 mg der zu prüfenden Substanz, meist in 1proz. Lösung, und 500 mg Adsorptionsmittel. Die Ergebnisse dieser Versuche wurden in verschiedenen Richtungen ausgewertet:

I. Zur Trennung von Substanzgemischen. Bearbeitet wurden Gemische von: 1. Aspirin, Pyramidon, Antipyrin, Phenazetin. 2. Ester der p-Oxybenzoesäure, von Benzoesäure, Salizylsäure, Zimtsäure, Cl-Benzoesäure. 3. Anästhesin von Kokain. 4. Luminal von Theobromin.

II. Zur quantitativen Bestimmung von Drogeninhaltsstoffen: Für die Bestimmung des Santonins in Flores Cinae, des Cantharidins in den Canthariden und des Koffeins in den Purindrogen werden vereinfachte Bestimmungsmethoden vorgeschlagen, wobei zur Reinigung meist Kohle und Aluminiumoxyd Verwendung finden. Diese beiden Adsorptionsmittel haben sich bei der Reinigung und Trennung von Substanzen infolge ihrer starken Adsorptionskraft sehr bewährt. Bei allen diesen Versuchen ist jedoch die Auswahl des zum Versuch verwendeten Lösungsmittel von besonderer Bedeutung, da von diesem der Ausfall des Versuchs — Adsorption von Verunreinigungen, hingegen quantitatives Durchlassen der in Frage kommenden Substanz — und damit die Brauchbarkeit der Methode abhängt.

III. Bei der toxikologischen Ausmittlung von Giften lassen sich die in der Tabelle aufgezählten Eigenschaften der Substanzen hinsichtlich ihrer Adsorbierbarkeit mit Vorteil verwenden. Das bei Absatz II Gesagte gilt hier in besonderem Maße.

IV. Es läßt sich schließlich der mikrochemische Nachweis von Pflanzeninhaltstoffen in einigen Fällen durch Zwischenschalten einer adsorptiven Reinigung verbessern, z. B. bei den Canthariden, Flores Cinae, bei einigen Alkaloiddrogen wie Belladonna, Colchicin, Hydrastis, Strychnos Piper, den Purindrogen und den Anthrachinondrogen. Eigenreferat.

Schramm, G., und J. Primosigh-Dahlem, **Die Adsorptionsanalyse der Aminosäuren. II.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **77**, 417, 1944.)

Von Aktivkohle werden nur aromatische Aminosäuren zurückgehalten (Tryptophan, Tyrosin, Phenylanalin). Silikagel adsorbiert die, welche neben der α-Aminogruppe eine zusätzliche basische Gruppe enthalten (Arginin, Lysin, Histidin), Aluminiumoxyd dagegen die Aminodikarbonsäuren (Asparagin-, Gluthamin- und Oxygluthaminsäure). Mit Aluminiumoxyd und Formaldehyd werden die Aminosäuren erfaßt, welche mit Formaldehyd eine beständige Verbindung eingehen (Glykokoll, Serin, Zystin, Threonin). Zu diesen vier Gruppen gesellt sich die fünfte, welche im nichtadsorbierten Rest bleibt (Prolin, Oxyprolin, Alanin, Valin, Leuzin, Isoleuzin). Wegen der Empfindlichkeit des Silikagels und des Aluminiumoxyds gegen Neutralsalze muß die Anhäufung von Salzen in der Analysenflüssigkeit vermieden werden. Um Oxydation von Zystin an der Tierkohle zu verhindern, muß in $H_2S$-haltiger Lösung gearbeitet werden. Vom Silikagel muß vorher störendes Alkali durch Behandlung mit Essigsäure entfernt werden. Das Aluminiumoxyd wird nach dem Vorschlag von Th. Wieland durch Behandlung mit Salzsäure anionotrop gemacht.

[Im Anschluß hieran sei hingewiesen auf P. Pfeiffer, ebenda, S. 59, der den Aussalzeffekt zur Trennung von Aminosäuren benutzt. — In der geschichtlichen Einleitung ist bemerkenswert, was Kekulé schon 1877 von einer nach Absättigung der Hauptvalenzen verbleibenden Molekülattraktion und ihrer Beziehung zur Komplexchemie sagte.] R. E. Lg.

Kranert, W., K. H. Leise und H. Raether-Jena, **Untersuchung elektrolytisch polierter Metallflächen mittels Elektroneninterferenzen.** (Z. Physik **122**, 248, 1944.)

Nach dem von P. Jacquet (1935) angegebenen Verfahren werden elektrolytisch polierte Oberflächen von ein- und vielkristallinen Proben aus Cu, Zn, Fe, Al und Pb mit Elektroneninterferenzen untersucht. Gute Polituren werden an sorgfältig mechanisch polierten oder auch an fein geschmirgelten Ausgangsflächen erhalten.

Aus den Interferenzaufnahmen geht hervor, daß durch die elektrolytische Politur die durch die mechanische Verarbeitung entstandene verformte Schicht beseitigt und das unverformte Gefüge freigelegt wird, während gleichzeitig Oberflächenzacken abgerundet werden. Die zuerst von Jacquet entwickelte Vorstellung über den Poliervorgang wird bestätigt und erweitert. Eine elektrolytisch polierte Fläche liefert infolge des geringen Neigungswinkels der Oberflächenwelligkeit ein nahezu kontrastloses übermikroskopisches Bild. Bei den polykristallinen Proben werden die Debye-Scherrer-Ringe durch das Hervortreten einer grobkristallinen Oberfläche in Punkte aufgelöst, beim Einkristall erscheinen Kikuchilinien. Die Interferenzpunkte weisen charakteristische einseitige Verlängerungen („Schwänzungen") nach kleineren Winkeln senkrecht zur Oberfläche auf. Unterhalb des normalen Braggschen Winkels wird ein breites Schwärzungsmaximum beobachtet. Die Schwänzung der Reflexe wird durch eine Mitwirkung der Brechung der Elektronenwellen beim Eintritt in die Oberfläche, d. h. durch eine starke Einebnung der Oberfläche erklärt, bei der die Kristallbegrenzungen nur noch kleinen Winkel mit den Netzebenen einschließen. Es wird gezeigt, daß der Übergang zu dem normalen Reflexionswinkel schon bei kleinen Dachwinkeln von etwa 10° stattfindet. Aus der Strichform der Reflexe wird auf eine „gekrümmte Begrenzung, etwa eine sanft gewellte Kuppe", geschlossen. — Durch eine fortgesetzte Politur wird die Oberflächengüte keineswegs verbessert. Von einer elektrolytisch polierten Cu-Oberfläche wird mit Salzsäure eine Schicht von ungefähr 100 AE., mit Orthophosphorsäure von 1000 AE. nahezu gleichmäßig abgetragen. Bei einer weiteren Abtragung nimmt die Neigung der Kristallbegrenzungsflächen zur Probenoberfläche zu. Wenn auch eine Erklärung für die verschiedene Wirkung der beiden Säuren nicht gegeben werden kann, so lassen die Versuche doch die bessere Eignung der Orthophosphorsäure als Polierelektrolyt erkennen. Haase.

Nierenstein, M., **Mikroverfahren zur Bestimmung von Tannin.** (Analyst **69**, 91, 1944.)

Aus dem pflanzlichen Material wird zunächst Chlorophyll und Wachs mit $CCl_4$ und $CHCl_3$ entfernt. Auszug mit Wasser im Soxhlet. Aus dieser Lösung wird das Tannin durch Gelatine aufgenommen, die in 1proz. Lösung auf weißes Papier aufgetragen ist. Nach dem Trocknen Tintenbildung durch Einlegen in 1proz. Ferriammonoxalat. Vergleich mit der Färbung, welche durch Tanninlösung bekannter Stärke entstand. R. E. Lg.

## V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie

Jodl, R.-Lübeck, **Röntgenographische Untersuchungen über die Wasserbindungsverhältnisse der Humusbestandteile Lignin, Huminsäure und Kalziumhumat.** (Bodenk. Pflanzenernährg **34**, 170, 1944.)

Lignin geht im Boden großenteils in Huminsäure über. Das daraus leicht entstehende Ca-Humat wirkt krümelerhaltend, da es nicht die gefährliche Schutzkolloidwirkung der freien Huminsäure auf den Ton besitzt. „Die Huminsäure wird vor dem Auswaschen geschützt, das Wasserbindungs-, Basenaustausch- und Pufferungsvermögen erhöht." „Kalziumhumat hat ein höheres Wasserbindungs- und Quellungsvermögen als Huminsäure."

Röntgenographisch läßt sich zeigen, daß Lignin, Huminsäure und Ca-, Fe- und Al-Humat lamellar gebaut sind. Bei Wasseraufnahme, auch bei der Umwandlung von Huminsäure in Ca-Humat, tritt keine Gittererweiterung ein, im Gegensatz zu den Tonen des Montmorillonit und der Graphitsäure. Das Wasser wird also nur an der Peripherie, nicht interkristallin festgehalten. — Wahrscheinlich werden auch andere Pflanzennährstoffe nicht interkristallin gebunden. — Ca-haltige Braunkohlenbriketts [Geiseltal] zerfallen leichter durch Quellung. [Die in der Biologie so wichtige Dichtung durch Ca kehrt sich also hier in das Gegenteil um.] R. E. Lg.

Huber, K.-Bern, **Über die Farbe anodisch erzeugter Zinkoxydschichten.** (Helv. chim. Acta **27**, 1443, 1944.)

Je nach der Badzusammensetzung entstehen bei der anodischen Passivierung des Zinks hellgraue Deckschichten, die dem Metall die Eigenschaften einer Sperrschicht verleihen, oder braun- bis blauschwarze, welche die Entladung von Anionen mit Sauerstoffentwicklung zulassen. In den letzteren ist ein Überschuß von kolloid verteiltem Metall vorhanden. Die Verhältnisse sind demnach ähnlich wie bei den gefärbten Alkalihalogenidkristallen. Wie bei diesen gibt es verschiedene Arten von Farbzentren. Das Verhalten bei der Fluoreszenz im Ultraviolett deutet darauf hin, daß die Zn-Teilchen in der Schicht kleiner sind als die in einem mit Kautschuk stabilisierten Äthylalkosol des Zn. R. E. Lg.

## VI. Biochemie und Medizin

Favarger, C., **Beobachtungen über die Anthokyanophoren des Rotkohls.** (Bull. Neuchâteloise Sc. nat. **66**, 113, 1941.)

In den rotblauen Vakuolen der Oberhautzellen treten optisch isotrope, allmählich den Farbstoff adsorbierende Kügelchen auf, die später dunkler als die Vakuolenflüssigkeit sind. In den gefärbten Vakuolen gibt es noch eine weitere kolloide Substanz, die nicht als Anthokyanophoren auftritt, aber durch Kälte, Plasmolyse, Osmiumsäure usw. als kleine Kügelchen gefällt werden kann. Von der Unterhaut werden spindelförmige, mehr oder weniger kristallartige Anthokyanophoren beschrieben, die durch teilweise Adsorption der in geringerer Konzentration vorhandenen oder physikalisch veränderten kolloiden Substanz durch das Anthokyan entstanden sein soll. —r.

Lanz, Irmg., **Schwefelkristalle in Blaualgen.** (Ber. Dtsch. bot. Ges. **60**, 469, 1943.)

In Zellen einer Oszillatoria der Schwefelthermen von Baden ist freier Schwefel in dichten Gruppen rhombischer Einzelkristalle von hoher Lichtbrechung und starker Anisotropie gefunden worden. —r.

Engström, A., **Korrelation zwischen Aschengehalt und Ultraviolettabsorption bei verschiedenen Zellbestandteilen.** (Chromosoma **2**, 459, 1943.)

An einer Reihe von Gewebstypen wird die gute Übereinstimmung zwischen der Verteilung Ultraviolett absorbierender und bei Mikroveraschung kenntlicher Stoffe gefunden. —r.

Ruska, H.-Berlin, **Über die Elementarkörper des Virus der Bronchopneumonie der Maus.** (Klin.Wschr. **23**, 121, 1944.)

Die sich bei der Elektronenmikroskopie ergebenden Formen deuten darauf hin, daß der Aufbau nicht so einfach sein kann wie der des Moleküls des Tabakmosaikvirus. Mit 230 bis 430 mμ Durchmesser sind sie viel größer als letzteres. Sie erinnern an Erythrozyten in technisch schlecht hergestellten Blutausstrichen. Neben fast runden und gleichmäßig dunklen Formen finden sich dunkle Ringe mit hellen Zentren. Daneben sind Stechapfelformen häufig. „Die Randzone kann möglicherweise erst durch einen Schrumpfungsprozeß beim Eintrocknen entstehen, eine außen anhaftende besondere Substanz oder eine Membran sein, innerhalb deren eine Schrumpfung der Hauptmasse der Elementarkörper eingetreten ist. Mitunter finden sich sehr kontrastarme Gebilde, vielleicht mehr oder weniger leere Membranen. Die Stechapfelformen entstehen vielleicht erst als Folge der Eintrocknung. Außerdem ist mit morphologischen Änderungen durch Einwirkung des destilliertem Wassers zu rechnen."

[Da die Neigung zur Annahme eines neuen Virus-Typs angedeutet wird, dürfen wohl die schon gebrachten Hinweise auf Vorliegen von Kunstformen noch verstärkt werden: Die Quellung im destillierten Wasser, die beim Reinigungsversuch erfolgte, kann die nachfolgende Verformung durch Schrumpfung erheblich fördern. Auch bei der Trocknung von Gelatinegallerten können außen Verdichtungen entstehen, die vorher vorhanden gewesene besondere Membranen nur vortäuschen. Im Inneren treten dann durch Innenschrumpfung vollkommen leere Räume auf. — Auch die angebliche Anreicherung der Nukleoproteide an der Oberfläche der sogenannten Virusmoleküle könnte eine bei der Austrocknung erst entstehende Schrumpfungserscheinung sein. Ref.]

R. E. Lg.

Grönwall, A., und Bj. Ingelman-Upsala, **Untersuchungen über Dextran und sein Verhalten bei parenteraler Zufuhr. I.** (Acta Physiol. Scand. **7**, 97, 1944.)

Das Dextran $(C_3H_{10}O_5)n$, welches in Zuckerrübensäften durch Bakterium Leuconostoc mesenteroides entsteht und bei saurer Hydrolyse nur Glukose liefert, war schon 1898 von A. Rümpler beschrieben worden. Seine Eigenschaften wurden geprüft auf Verwendbarleit zu intravenösen Gaben als Blutersatzflüssigkeit, z. B. statt Gummiarabikum. Reinigung erfolgte durch Dialyse im Cellophansack gegen destilliertes Wasser. Eiweiß wurde durch Zitratpuffer bei $p_H$ 3,4 ausgefällt. Schon bei wenigen Prozenten Dextran ist die Lösung sehr viskos. Wiederholtes Ausfällen mit Alkohol konnte das Dextran von anderen neutralen und von sauren Polysacchariden befreien. Der Alkohol brachte einen fadenförmigen Niederschlag. Nach 4 solchen Umfällungen war er N-frei.

Dextran wandert elektrophoretisch kaum und wird von aktiver Kohle nur schwach adsorbiert. Das Molekül ist fadenförmig und verschieden lang. Eine mittlere Schätzung ergibt ein Molekulargewicht von $8 \cdot 10^6$. Vielleicht ist es abhängig von der Infektionsdauer des Saftes. Präzipitinbildung ist nicht mit Dextran zu erzielen. R. E. Lg.

Franke, W., und A. Schillinger-München und Würzburg, **Zum Stoffwechsel der säurefesten Bakterien.** (Biochem. Z. **316**, 313, 1944.)

In Fortsetzung früherer Untersuchungen (W. Franke und W. Peris, Biochem. Z. **295**, 61, 1937; W. Franke, Chemie **56**, 55, 71, 1943) befassen sich die Autoren in dieser Arbeit mit dem noch wenig erforschten Verwendungsstoffwechsel säurefester Bakterien (Mycobacterium rubrum, phlei, smegmatis, lacticola und tuberculosis), den sie in Form von mit der Warburg-Methodik bestimmten Atmungsgrößen $QO_2$ graphisch zur Darstellung bringen. In entsprechender Weise werden zahlreiche nicht säurefeste Bakterien aus der Typhus-Coli-, der Sarcina-, Pseudomonas-, Vibrio-, Bacillus-, Actinomyces- und Proactinomycesgruppe untersucht und in übersichtlichen Zusammenstellungen erstmalig ein auf breiter Basis fundierter Vergleich zwischen einer morphologischen und einer chemischen Bakteriensystematik ermöglicht. An Substraten werden den auf Bouillonagar — zum Teil mit Glyzerinzusatz — gezüchteten und anschließend gut gewaschenen und belüfteten Bakterien gesättigte und ungesättigte Mono- und Dikarbonsäuren, Oxy- und Ketosäuren, Zucker, Zuckeralkohole und andere Zuckerabkömmlinge, Aminosäuren und Amine angeboten. Das beobachtete Oxydationsvermögen gestattet je nach der bevorzugten Substratgruppe eine Einteilung in lipophile, glykophile und proteophile Keime. Der B. pyocyaneus zeichnet sich zusammen mit anderen Pseudomonasarten durch ein besonders hohes „Oxydationsintegral" unter Bevorzugung der Fett- und Aminosäuren gegenüber der Zuckergruppe aus. Zugleich vermag er Histamin und Putrescin intensiv abzubauen. Einem abweichenden mehr glykophilen Stoffwechseltyp gehören B. coli sowie die Aerogenes-Proteusgruppe, zu der der glykophobe V. alkaligenes nicht zu zählen ist, an. Eine weitere in sich geschlossene Stoffwechselgruppe bilden die auch morphologisch verwandten aeroben Bazillen (Bac. mesentericus, megatherium und subtilis), die durch ein gutes Zuckeroxydationsvermögen, mäßigen Aminosäurenabbau und ein ausgesprochenes Unvermögen zur Oxydation von Fettsäuren, die zum großen Teil hemmend auf die für diese Gruppe charakteristische starke Eigenatmung wirken, gekennzeichnet sind. Relativ geringe oxydative Fähigkeiten weist Sarcina lutea auf, bei der die Fähigkeit des Fett- und Aminosäureumsatzes noch stärker ausgeprägt ist als die des Zuckerabbaus.

Bei den bisher erwähnten Bakterien, mit Ausnahme der Pseudomonasarten, macht sich ein besonderer Mangel an Oxydationsfähigkeit gegenüber gesättigten Fettsäuren mit 10—14 C-Atomen bemerkbar. Dieselbe „Fettsäurelücke" zeigt sich auch bei den infolge ihrer Stoffwechselträgheit den Sarcinen am nächsten stehenden säurefesten Bakterien, obgleich bei ihnen die Lipophilie vorherrscht und sich sogar auf die Oxydation von Paraffinen erstreckt. Bei ihnen ist die Proteophilie mäßig ausgebildet und der Kohlenhydratumsatz tritt stärker zurück. Die ganz allgemein sehr geringe Oxydationsgeschwindigkeit, die bei den untersuchten Mycobakterien und Actinomyceten mit zunehmender Säurefestigkeit immer deutlicher in Erscheinung tritt, wird mit der Stärke der Lipoidmembran dieser Mikroorganismen in Zusammenhang gebracht, die auch die erschwerte chemotherapeutische Beeinflussung bedingt. Olsäure und Chaulmoograsäure scheinen einen irreversiblen Hemmungseffekt auf die Milchsäureoxydation von Myc.

lacticola auszuüben, und auch gegen Tuberkelbazillen dürfte unter den langkettigen, möglichst nicht hämolytisch wirkenden Fettsäuren nach den derzeitigen Erkenntnissen noch am ehesten ein geeignetes Chemotherapeutikum zu suchen sein. Die Bedeutung der permeabilitätshemmenden Lipoidmembran bestätigt ein weiterer Befund, wonach eine durch Autolyse gewonnene zellfreie Dehydrogenaselösung aus Myc. lacticola sich weder in qualitativer noch in quantitativer Hinsicht von den aus nicht säurefesten Bakterien erhaltenen Autolysaten unterscheidet. Sch.

Lettré, H.-Göttingen, Universität, **Beziehungen zwischen Konstitution und cancerogener Wirkung aromatischer Kohlenwasserstoffe.** (Chemie **57**, 77, 1944.)

Als eine notwendige, jedoch nicht hinreichende Bedingung für eine cancerogene Wirkung erscheint die Unsymmetrie der Molekeln aromatischer Kohlenwasserstoffe in Hinsicht auf die durch einen Ringmittelpunkt gedachte Symmetrielinie (vgl. Chemie **57**, 1944). Hierfür werden mehrere Beispiele angeführt. Ferner wird die Annahme erörtert, daß die cancerogenen Kohlenwasserstoffe nicht als Zellgift wirken, sondern als „Fermentsurrogate" im Oxydationsvorgang in der Zelle normale Fermente überflüssig machen, deren Einbau in die Zelle damit aufhört. Hieraus ergibt sich eine Zelle, die nach einer Zerstörung der Fermentsurrogate das veränderte Fermentsystem der Krebszelle besitzt. Krebserregende Kohlenwasserstoffe müßten Dihydroderivate bilden, deren Redoxpotential zwischen dem der Codehydrase und des Sauerstoffs liegt. Die obige Voraussetzung kann nur für o-Dihydroderivate zutreffen, von denen diejenigen unsymmetrischer Kohlenwasserstoffe anscheinend nicht nur die thermodynamische, sondern auch biologische Reaktionsmöglichkeit besitzen. D.

Schmidt, W. J., **Zur Optik der Spicula von Doris.** (Z. Morph. Ökol. Tiere **40**, 389, 1944.)

Die Anwendung der Sphäroidformel Frey-Wysslings ergibt für die Spicula aus $CaCO_3$ $n_\alpha - n_o = -0{,}0018$ bei einer Lichtbrechung unter jener des Kanadabalsams. Durch Kochen mit dest. Wasser, besonders bei Zugabe von NaCl (nicht aber $MgCl_2$), entsteht ähnlich wie bei trockenem Erhitzen auf Platinblech eine stark doppelbrechende Masse (Kalzit). Bei Erwärmen mit KOH oder NaOH erfolgt eine topochemische Reaktion und kehrt sich der Charakter der Doppelbrechung unter Erhaltung der radialen Lage der Achse um, steigert sich die Lichtbrechung stark und entsteht eine Überlagerung positiver Eigen- durch Stäbchendoppelbrechung (ähnliche topochemische Reaktion bei Behandlung mit konz. $H_2SO_4$). Nach den polarisations-optischen und den von A. Neuhaus beigesteuerten röntgenographischen Befunden dürften spärliche Kalzitkeime ein sphäritisches Gerüst bilden, in dessen Lücken der mengenmäßig stark überwiegende amorphe Kalk liegt. —r.

Stille, B.-Hannover, **Der Einfluß des Gefrierens auf Mikroorganismen.** (Chem. Technik **17**, 39, 1944.)

Zugesetzte Kolloide und Anstieg des $p_H$ von 4 bis 8 erhöht die Widerstandsfähigkeit von Saccharomyces cerevisiae gegen Erfrieren. Beim Einfrieren von Lebensmitteln zurückgebliebene lebensfähige Mikroorganismen starben bei Lagertemperatur von 0,4° C rascher ab als bei —20° C. Es wird vermutet, daß zwischen 0 und —4° C eine Denaturierung der Eiweiße leichter erfolgt. [Aber auch die Umwandlung in eine voluminösere Eisform kann mitwirken. Ref.] R. E. Lg.

Diemair, W., und K. Zerban-Frankfurt a. M., **Beitrag zur Kenntnis der Askorbinsäureoxydase. I. Mitteilung: Darstellung, Reinigung und Charakterisierung des Enzyms.** (Biochem. Z. **316**, 189, 1944.)

Die in Kürbis- und Gurkenschalen enthaltene Askorbinsäureoxydase läßt sich durch Ammonsulfatfällung, kurze Dialyse, Ultrafiltration und Adsorption an Filtrol-Neutrol (Bensmann, Bremen) von Ballaststoffen befreien, wobei der Cu-Gehalt proportional mit der Enzymaktivität ansteigt. Ein durch Salzfällung auf die 40fache Aktivität angereichertes Fermentpräparat enthält 0,9 mg Cu in 100 g Trockensubstanz. Bei anschließender Dialyse gegen bidest. Wasser sinkt die Wirksamkeit parallel mit dem Kupfergehalt allmählich ab, bis sie nach 60 Stunden völlig erlischt. Eine nachträgliche Regenerierung des Ferments durch Kupferionenzusatz gelingt jedoch nicht. Auch die bei der Trocknung von Enzymadsorbaten an Aluminiumhydroxyd beobachtete Inaktivierung erfolgt unter Abspaltung des „enzymgebundenen" Kupfers, so daß die Abhängigkeit der Askorbinsäureoxydasewirkung vom Kupfergehalt als sicher erwiesen gelten kann. Das $p_H$-Optimum des gereinigten Ferments liegt bei $p_H$ 6,0, das Temperaturoptimum bei 38° C. Sch.

Wenusch, A.-Wien, **Das erste Auftreten von Nikotin in den keimenden Tabaksamen.** (Wien. Chemiker-Ztg. **46**, 196, 1943; **47**, 58, 1944.)

Eintreten für die Annahme von N. Troensegaard (1942), wonach Vorstufen des Nikotins im Eiweiß vorgebildet sind und daraus durch Enzymwirkung freigemacht werden. Ausgereifter Samen ist nikotinfrei. Nach dem Quellen in Wasser ist Nikotin nachweisbar, ehe Wurzelbildung eintritt. Gegen die Annahme von K. Mothes (1943), daß sich das Nikotin in den Wurzeln bildet, spricht auch der auffallend geringe Gehalt in den Blattstielen bzw. Hauptrippen, in denen man die Zuleitungswege erblicken sollte. Mothes hatte als Stütze seiner Annahme auf den Reichtum an Nikotin im Blutungssaft hingewiesen. Dagegen wird hier auf einen Eiweißzerfall an der verletzten Stelle hingewiesen. Dadurch werde die Vorstufe des Nikotins vom Eiweiß abgelöst. R. E. Lg.

Karrer, P., E. Usteri und B. Camerino-Zürich, **Über blutgerinnungshemmende Stoffe. II.** (Helv. chim. Acta **27**, 1422, 1944.)

Die gut gerinnungshemmenden und dabei wenig giftigen Zellulose-glykolsäureäther-polyschwefelsäureester lassen sich (ebenso wie das natürliche Heparin) in Fraktionen verschiedener Wirksamkeit zerlegen. Die wirksameren haben einen höheren Schwefelgehalt. Eine Parallelität der Wirksamkeit zur Giftigkeit oder Viskosität ist nicht vorhanden.

Die Polyschwefelsäureester der Polyvinylalkohole kommen weniger in Betracht, da sie 10mal giftiger als die vorigen Verbindungen sind. R. E. Lg.

Gulland, J. M., C. R. Baker und D. O. Jordan, **Struktur der Nukleinsäuren bei Zellteilungen.** (Nature [London] **153**, 20, 1944.)

Die Matrizentheorie der Chromosomenverdoppelung wird bestritten, da die zwei Stücke Chromosome keine Spiegelbilder sind. R. E. Lg.

Ullrich, H.-Stuttgart, **Kältefragen aus der Pflanzenphysiologie.** (Klin. Wschr. **23**, 189, 1944.)

Die zur Kristallisation des unterkühlten Wassers innerhalb des Pflanzengewebes notwendigen Eiskeime

können nur durch Wundrisse oder die Spaltöffnungen der Blätter hineingelangen. Aber die Wandung der letzteren ist infolge Kutinisierung nur schwer durch Wasser benetzbar. — Die zunächst eintretende interzelluläre Eisbildung bedingt eine Schrumpfung des Protoplasten, die einer Plasmolyse vergleichbar ist. Bei fester Zellwand bildet sich zwischen dieser und der neuen Plasmaaußenschicht ein wasserdampferfüllter Gasraum aus. Zellen mit weniger festen Wänden kollabieren. Noch gefährlicher ist eine plötzliche Wasseraufnahme beim Auftauen. In der Außenwand können Risse auftreten. Zerreißt das Plasma, so tritt Zelltod ein, weil die dann erfolgende Vermischung mit dem Vakuolensaft eine Koagulation zur Folge hat. — Bei plötzlicher Tiefkühlung kleiner Teile tritt das Eis innerhalb der Zelle glasig auf. Beim raschen Tauen kann sie lebend bleiben.

In frostgehärteten Pflanzen ist die Plasmaviskosität höher. Da der Gehalt an Wasser der gleiche ist, muß es stärker gebunden sein. Harnstoff, der die Wasserbindung an hydrophile Kolloide fördert, erhöht die Frostresistenz sowohl im zellphysiologischen Versuch als auch bei der Düngung. Ähnlich wirkt Zurückdrängung des Ca durch K. — Bei intrazellulärer Eisbildung tritt zur Entwässerung noch eine mechanische Sprengwirkung. Nach Scarth soll mit zunehmender Frosthärtung die Duktilität der plasmatischen Grenzschicht der Rindenzellen steigen.

Zwiebelschuppenepidermiszellen beginnen durch Abkühlung bei +8° C doppelbrechend zu werden. Die Fadenmoleküle des vorher amorphen Protoplasmas ordnen sich. Es wird dadurch spinnbar. Ausgeprägte Kristallisation, also Gleichrichtung der Moleküle, ist ein Kennzeichen toter Materie. R. E. Lg.

Jarisch, A., **Medikamentöse Beeinflussung von Kälteschäden.** (Klin. Wschr. **23**, 213, 1944.)

[Besonders Handovsky hat auf die Bedeutung des Sol- und Gelzustandes innerhalb der Zelle auf das Ansprechen der Arzneimittel aufmerksam gemacht. Starke Abkühlung kann diesen Zustand verändern.] Analeptika wie Cardiazol, Coramin, Strychnin, Koffein wirken auf ausgekühlte Tiere 10mal toxischer. Die Verengung der peripheren Gefäße erschwert die allgemeine Verteilung. Die Gifte werden langsam zerstört. Hinzu kommt der Einfluß auf die Reflextätigkeit des Rückenmarks und auf das Atemzentrum.

Der Frostschutz der Haut durch Salben wird angezweifelt. Ein physikalischer Kälteschutz würde unerträglich dicke Schicht verlangen. Trockne Haut ist widerstandsfähiger. Aber fette Salben halten die Haut durch Verzögerung der Verdunstung feucht. [Zuweilen ist auf die Gefahr einer Impfwirkung durch aufliegende Eiskristalle hingewiesen worden. Diese würde durch eine dünne, benetzungshindernde Schicht vermindert werden.] R. E. Lg.

Achelis, J. D., **Stoffwechselprobleme.** (Klin. Wschr. **23**, 215, 1944.)

Beziehung zu unseren Problemen hat die scharfe Einstellung gegen das sogenannte Oberflächengesetz von Rubner. Zwar ist es richtig, daß oft der Umsatz mit steigenden Tiergrößen erheblich langsamer steigt als das Gewicht. „Die These von der kausalen Verknüpfung von Oberfläche und Umsatz läßt sich aber so leicht widerlegen, daß man sich wundern muß, daß sie in der Literatur immer wieder auftaucht." Es kann sich nicht um die von Rubner angenommene größere Wärmeabgabe beim kleinen Tier handeln. Gute Wärmeisolation von Teilen ändert den Umsatz nicht. Auch bei Kaltblütern fällt diese Erklärungsmöglichkeit weg. R. E. Lg.

Neurath, Z., J. O. Erickson und G. R. Cooper, **Antigene Eigenschaften des nativen und regenerierten Serumalbumins des Pferdes.** (Science [New York] **96**, 116, 1942.)

Beim Suchen nach hydrophilen Kolloiden für Blutersatzflüssigkeiten hatte man bisher vergebliche Versuche zur Beseitigung der antigenen Eigenschaften von artfremdem Bluteiweiß gemacht. Die hier beschriebene Behandlung von Albumin mit konzentrierter Harnstofflösung brachte nur eine geringe Abschwächung der Fähigkeit zur Antikörperbildung. Die als Denaturierung aufgefaßte Fällung des Albumins wurde beim Abdialysieren des Harnstoffs wieder aufgehoben. Die Spezifität änderte sich nicht.

[Achtstündige Behandlung mit n-NaOH beseitigt nach R. J. de Falco, Science [New York] **98**, 542, 1943, ebenfalls nicht die Antigeneigenschaften der Serumproteine.] R. E. Lg.

Moell, O. H.-Freiburg i. Br., **Die Veränderungen der Kapillarmembran der Lunge bei Herzfehlern.** (Beitr. pathol. Anat. allg. Pathol. **105**, 366, 1941.)

Die Annahme von Krogh, daß die Diffusion zum Austausch des $O_2$ aus der Alveolarluft im Blut vollkommen ausreiche, ist sehr unterstützt worden durch den Nachweis von Seemann (1929), daß die Alveolarepithelien nur nischenartig vorhanden sind, die trennende Membran also meist nur sehr dünn ist. Unter krankhaften Verhältnissen kann sich aber die Trennschicht verdicken und führt dann zu Erschwerung der $O_2$-Aufnahme. Das ist die Pneumonose von Brauer (1921), die bei Grippe und Phosgenvergiftung beobachtet wurde.

Tritt sie bei Herzfehlern auf, so könnte man die hyaline Verdickung des Gefäßrohrs wie bei der Arteriosklerose auf stärkere Druckbelastung zurückführen. Da aber diese Erkrankungen mit Blutstauungen in den Lungenkapillaren einhergehen, kann man auch auf Müller (ebenda **97**, 41, 1936) zurückgreifen. Nach diesem kommt durch Säuerung bindegeweblicher Strukturen eine Adsorption von Plasmaeiweiß und dadurch Hyalinisierung zustande. Moell rechnet mit solcher Säuerung in den Lungenkapillaren und so mit einer Membranverdickung.

[J. Pichotka, ebenda **105**, 381, konnte bei Tieren durch Einatmung konzentrierten Sauerstoffs ebenfalls Verschorfung der Alveolarwände herbeiführen. — In hoher Konzentration würde sich demnach der Sauerstoff selber die Diffusion erschweren.] R. E. Lg.

## VII. Technische Kolloidforschung

### *d) Photographie.*

v. Borries, B.-Berlin, **Über die Intensitätsverhältnisse am Übermikroskop. I. Die Schwärzung photographischer Platten durch Elektronenstrahlen.** (Physik. Z. **43**, 190, 1942.)

In dem Spannungsbereich zwischen 12,8 und 220 kV wird für verschiedene Emulsionen bei einem konstanten Entwicklungsvorgang die Schwärzung in Abhängigkeit von der Elektronendichte gemessen. Die Elektronenschwärzungskurven werden mit den bei der Exposition im Licht gewonnenen Schwärzungskurven verglichen.

Gegenüber allen anderen Emulsionen, für die eine bestimmte kleine Schwärzung mit einer größenordnungsmäßig gleichen Elektronenmenge erreicht werden kann, zeigen die beiden Emulsionen Agfa-Diapositiv und Agfa-Spektral-Blau-Ultrahart ein

abweichendes Verhalten, da sie für die gleiche Schwärzung eine um eine Zehnerpotenz größere Ladungsdichte fordern. Die Steilheit hingegen ist bei diesen beiden Schichten weit größer als bei allen übrigen. Mit Ausnahme der gleichen Emulsionen gilt, daß unter sonst konstanten Versuchsbedingungen bei der Exposition im Licht die Schwellenempfindlichkeiten der empfindlichsten und der unempfindlichsten Platte um zwei Zehnerpotenzen, dagegen bei der Exposition im Elektronenstrahl um eine Zehnerpotenz verschieden sind. Zur Herstellung der Schwärzung 0,1 über Schleier ist im Licht eine geringere Energie als im Elektronenstrahl notwendig.

Im Verlauf der zur Ergänzung einer bestimmten Schwärzung erforderlichen Arbeitsdichte tritt bei Voltgeschwindigkeiten zwischen 30 und 80 kV ein deutlich ausgeprägtes Minimum auf. In erster Annäherung darf die Strahlspannung für eine Emulsion als optimal bezeichnet werden, bei der die praktische Reichweite der Elektronen gleich der Schichtdicke ist. Die durch die Elektronen in der Schicht ausgelösten Röntgenstrahlen liefern keinen wesentlichen Beitrag zu der erzielten Schwärzung.

Die Verstärkungswirkung von Folien, die auf der Photoschicht unmittelbar anliegen und aus einem spezifisch schweren Material bestehen müssen, wird durch die Lenardschen Vorstellungen gedeutet, daß parallel einfallende Elektronen sich erst nach dem Durchlaufen einer bestimmten Schichtdicke völlig diffus ausbreiten. Es wird darauf hingewiesen, daß die Verstärkerfolien vielleicht auch dazu benutzt werden können, um eine Unempfindlichkeit der Schichten gegenüber Licht hervorzurufen. Haase.

v. Borries, B.-Berlin, **Über die Intensitätsverhältnisse am Übermikroskop. II. Vergrößerungsfähigkeit, Körnigkeit und Auflösungsvermögen elektronengeschwärzter photographischer Platten.** (Z. angew. Photographie **4**, 42, 1942.)

Als praktisch wertvolles Kriterium für die wirksame Empfindlichkeit wird die für die Schwärzung $S = 0{,}5$ eines quadratischen Bildelementes der Kantenlänge $a_p$(cm) erforderliche Arbeit $a_{0{,}5} \cdot a^2_p$ $(Ws)$, die Bildpunktsarbeit angegeben. $a_{0{,}5}(Ws/cm^2)$ ist die der Schwärzung 0,5 zuzuordnende Arbeitsdichte der Elektronenstrahlung.

Nach dem von L. A. Jones und N. Deisch (1920) angegebenen subjektiven Verfahren des charakteristischen Betrachtungsabstandes wird die Grenzvergrößerung ermittelt. Auf einem einfacheren Wege können zuverlässige Werte der Grenzvergrößerung durch die Bestimmung des Callier-Quotienten $K$ gewonnen werden.

In der experimentellen Bestimmung des Auflösungsvermögens aus übermikroskopischen Aufnahmen, das aus der Trennung zweier Massenpunkte oder Löcher definiert wird, wird als Testobjekt kolloides Silber benutzt, welches neben kontrastreichen, kontrastarme Punkte liefert. Es werden Formeln angegeben, aus denen sich das Auflösungsvermögen für eine Emulsion bei bekannter Grenzvergrößerung und bekannter Platten- bzw. Papiersteilheit in Abhängigkeit vom Kontrast der auffallenden Elektronenladungsdichte berechnen läßt. Die Übereinstimmung zwischen der Theorie und dem Experiment ist gut.

Die Abweichungen der vorliegenden Versuchsergebnisse von den von M. v. Ardenne 1939 veröffentlichten sind im wesentlichen aus dem Unterschied in der Definition des Auflösungsvermögens zu erklären: Trennung von Punkten unter Beachtung des Kontrasteinflusses — Ermittlung der Halbwertsbreite eines kontrastreichen Striches. Die hier vorausgesetzte Definition wird für die praktische Übermikroskopie als brauchbarer angesehen.

Bei einer hohen Strahlintensität und einer langen Expositionszeit kann die Entwicklungszeit kurz sein. Bei der Agfa-Schumann-Hart-Platte sinkt bei einer Verlängerung der Entwicklungszeit von 4 auf 8 Minuten die für die Erzielung der Schwärzung 0,5 notwendige Ladungsdichte auf ein Zehntel.

Höchstes Auflösungsvermögen und größte Empfindlichkeit lassen sich niemals gleichzeitig erzielen, da für ein hohes Auflösungsvermögen eine geringe Schichtdicke und Korngröße, für eine große Empfindlichkeit größere Körner und eine Schichtdicke günstig sind, die der Eindringtiefe der Elektronen entspricht. Aus den Versuchen wird die Forderung abgeleitet, daß schon im Elektronenmikroskop eine möglichst hohe Auflösung angestrebt werden muß. Haase.

v. Borries, B.-Berlin, **Über die Intensitätsverhältnisse am Übermikroskop. III. Eignung und Empfindlichkeitsgrenzen photographischer Platten für übermikroskopische Aufnahmen.** (Z. Physik **119**, 498, 1942.)

Unterlagen zur Beurteilung der Eignung photographischer Platten für übermikroskopische Aufnahmen bei der Forderung einer hohen Empfindlichkeit bzw. eines hohen Auflösungsvermögens oder beider Eigenschaften werden mitgeteilt.

Die aus der Korngröße und der zur Schwärzung 0,5 gehörenden Anzahl der Silberkörner je Quadratzentimeter der Schicht berechnete Kornschwärzungsarbeit ergibt sich für die meisten der untersuchten Emulsionen zu etwa $2 \cdot 10^{-15}$ $Ws$. Für die Schumann-Platten ist der Wert etwas ungünstiger.

Wenn durch einen Kunstgriff die Objektbelastung auch nur auf die kurze Zeit der Plattenexposition beschränkt wird, so muß doch angenommen werden, daß sich wegen des verschwindenden Einflusses der Wärmekapazität der Objekte das Temperaturgleichgewicht zwischen der aufgenommenen und der abgestrahlten Leistung einstellt. Andernfalls müßte die Energieaufnahme zu einer beträchtlichen Objekterwärmung führen. Mittels einer Abschattvorrichtung können also zwar Objektänderungen, die infolge einer langdauernden Belastung entstehen, nicht aber Objektänderungen vermieden werden, die durch eine bestimmte Temperatur bedingt sind.

Für die Aufnahme lebender Objekte ist die Ionisierungswirkung des Elektronenstrahls in der Substanz von Bedeutung. Das ohne völlige Abtötung erreichbare Auflösungsvermögen wird in einigen Beispielen abgeschätzt und mit dem von anderen Forschern angegebenen verglichen. Für eine Strahlspannung von 200 kV und einen Elektronenkontrast von 1,31 ergibt sich unter Abtötung der Hälfte der Sporen von Aspergillus niger (Halbwertsdosis (HWD) $= 150000\ r$) 103 m$\mu$, bei Seeigeleiern (HDW $= 150\ r$) 4,2 $\mu$. M. v. Ardenne (1941) hält bei der Anfertigung von zwei Aufnahmen eine Auflösung von 6 m$\mu$ für erreichbar, ohne daß mehr als die Hälfte der Objekte abgetötet wird. Der Verfasser glaubt auf Grund seiner Versuchsergebnisse, daß die Erzielung der bei der von M. v. Ardenne gegebenen Abschätzung vorauszusetzenden geringen Bildpunktsarbeit große Schwierigkeiten bereitet und daß die Möglichkeiten einer Übermikroskopie lebender Substanz nicht so günstig sind. Diese Annahme wird insbesondere bei der Beobachtung von Lebensvorgängen, die eine Reihe von Aufnahmen von verschiedenen Phasen fordert, erfüllt sein, wenn die oft nur einige Zehnerpotenzen geringere Halbwertsdosis angenommen werden muß. Die Abbildung der vegetativen Form dürfte unter den gün-

stigsten Verhältnissen nur mit einer Auflösung von etwa 500 mμ möglich sein. Haase.

v. Borries, B.-Berlin, **Über die Intensitätsverhältnisse am Übermikroskop. IV. Über günstige Entwicklungsverfahren und Grenzauflösungsvermögen photographischer Platten für übermikroskopische Aufnahmen.** (Z. Physik **122**, 539, 1944.)

Für alle Entwickler und Elektronenkontraste ergibt sich bei der jeweils günstigsten Entwicklungszeit die niedrigste Bildpunktsarbeit für die Agfa-Spektral-Blau-Hart-Platte. In der für die Übermikroskopie günstigsten Kombination (Agfa-Spektral-Blau-Hart-Platte, Agfa-Methol-Hydrochinon-Entwickler, Entwicklungszeit 25 Min., großer Elektronenkontrast) werden zur Schwärzung eines Bildpunktes etwa $3 \cdot 10^{-2}$ *Ws* benötigt. An zweiter Stelle folgt für höhere Spannungen die Perutz-Silber-Eosin-Platte mit einem etwas höheren Schleier und für niedrige Spannungen die sehr schleierarme Agfa-K-Platte. Bei der Agfa-Schumann-Hart-Platte werden im Gegensatz zu den Untersuchungen von M. v. Ardenne (1939, 1940, 1943) wesentlich ungünstigere Ergebnisse gefunden. Hiermit wird gleichzeitig eine Beantwortung der Frage nach der Eignung bindemittelarmer Schichten nach Schumann für die Übermikroskopie gegeben.

Unter Vorausetzung der minimalen Bildpunktsarbeit wird für verschiedene lebende Objekte nochmals das günstigste Auflösungsvermögen berechnet. Die schon früher gegebene Vermutung wird bestätigt (III. Mitt.), daß eine praktisch brauchbare Übermikroskopie lebender Substanz unter den gegenwärtig erfüllbaren Bedingungen nicht möglich ist.

Bei der Deutung übermikroskopischer Aufnahmen muß beachtet werden, daß die Schwingungsverteilung in Bereichen, die klein gegenüber dem Auflösungsvermögen der Platten sind, nicht immer eindeutig der Objektstruktur zugeordnet werden kann. Deshalb erfordert die Ermittlung des Auflösungsvermögens von Übermikroskopen aus Bildern kleiner Objekte eine besondere Sorgfalt. Zur Vermeidung von Täuschungen durch die Photoplatte muß somit schon im Übermikroskop selbst eine möglichst hohe elektronenoptische Vergrößerung erzielt werden.

Haase.

### *g) Kautschukchemie.*

Arngeneyndt, I., und W. Kesternich, **Ein neues Verfahren zur Ermittlung der Kältebeständigkeit von Teilen aus Weichgummi.** (Kautschuk **20**, 1, 1944.)

Es wird ein einfaches Gerät geschildert, das die Durchbiegung eines Probegummistreifens bestimmter Dimensionen in Abhängigkeit von Belastung und Temperatur zu messen gestattet. Der Gummistreifen wird in ein Gestell gespannt, das je nach der gewünschten Temperatur in einem bestimmten Abstand vom Oberflächenspiegel eines mit flüssiger Luft gefüllten Gefäßes gehalten wird. Ein Kältethermometer, das auf der Mitte des Streifens ruht, drückt diesen je nach Belastung und Temperatur verschieden stark ein. Die Durchbiegung wird in verschiedenen Zeitabständen (nach Roelig) an einer Skala abgelesen. Bei der praktischen Versuchsdurchführung wird die Formveränderung nach 10 Sekunden Belastung (auch „Tiefung" genannt) in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Mehrere Kurven zeigen, wie der Gummi je nach der Temperatur vollelastisch, starr oder lederartig sich verhält. Verfasser empfiehlt als Kennzeichnung des praktischen Kälteverhaltens die Einführung des Erstarrungspunktes. H.-J. Orthmann.

Springer, A., **Zur Temperaturabhängigkeit der Plastizität.** (Gummi-Ztg. und Kautschuk **20**, 27, 1944.)

J. Behre (Kautschuk **20**, 15, 1944) fand für die Abhängigkeit der Ausflußplastizität von der Zeit folgende Beziehung:

$$v_{15} = C \cdot t^n = C' \cdot p^m$$

($v_{15}$ = mm³ pro 15 Minuten; $t = {}^0C$; $p$ = atü; $C$, $C'$, $m$, $n$ sind Konstanten.) Springer bemängelt an dieser Beziehung die mathematische Undurchsichtigkeit und verweist auf den Maxwellschen Ansatz, daß zwischem dem Logarithmus der Viskosität und der absoluten Temperatur eine lineare Beziehung besteht. Die Meßwerte Behres erfüllen diese Forderung, wie dies die beigefügte Kurve zeigt. Zum Schluß stellt Springer in Frage, ob es möglich ist, mit Ausflußviskosimeterwerten physikalische Beziehungen aufzustellen, da der aufgewandte Preßdruck zum Großteil von den Düsenwänden aufgenommen wird und auch zur Verformung des Materials dient.

In der anschließend abgedruckten Entgegnung Behres hebt dieser hervor, daß es nicht der Zweck der besprochenen Arbeit gewesen sei, die aufgefundenen Abhängigkeiten theoretisch zu deuten. Dies sei einer weiteren Arbeit vorbehalten. Der Sinn der Formel läge nur darin, die tatsächlich gefundene Beziehung mathematisch zu beschreiben.

H.-J. Orthmann.

### *i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.*

Jayme, G.-Darmstadt, **Hemizellulose und ihre Verwertung.** (Papierfabr. Wbl. Papierfabr. **1944**, 295.)

Die Hemizellulosen unterscheiden sich von den Zellulosen durch ihre kürzeren Ketten, das Nichtkristallisieren und den Gehalt an Karboxylgruppen, die sie zur Salzbildung befähigen. Dadurch leichtere Hydrolysierung (bei Xylon 1500fach) und bessere Löslichkeit in NaOH. Letzteres kann so weit gehen, daß die alkalische Lösung (wie bei der γ-Zellulose) durch Säure nicht wieder gefällt wird. — Die Zellulosemizelle bestehen aus einem Kern von reiner Zellulose, an deren Oberfläche die Zelluloseketten andere als Polyosen zu bezeichnende Polysaccharide, wie Pentosan, Mannan usw. fest eingebaut sind. Sie sind nur durch eine Hydrolyse entfernbar, wobei die verbleibenden Zelluloseketten, da die sie unterbrechenden anderen Polysaccharidanteile herausgelöst werden, einen niedrigeren Polymerisationsgrad besitzen müssen. Diese eingebauten Anteile lösen sich schwer in Alkali. Darum schließt sich eine Schicht von Hemizellulosen, die mit steigender Entfernung vom Kern abnehmende Kettenlänge zeigen. Dieser Anteil ist nach Entfernung der Protolignine, der vierten Zone, leicht in verdünnter NaOH löslich. Das Ganze ist schließlich umhüllt und eingebettet in das dreidimensional vernetzte System der Protolignine, die Jayme als Guajazyl- und Syringyl-Reste tragende anhydrisierte Hemizellulosen auffaßt. — Die Mannane und Pentosane sind polydispers und haben deshalb verschiedene Löslichkeiten. — Die Zellulose des Holzes trägt mehr Karboxylgruppen als die Baumwollzellulose.

Die starke Hydrophilie der Hemizellulosen, die auch wegen ihrer schlechten Filtrierbarkeit fast zu den Pflanzenschleimen zu rechnen ist, erschwert ihre Gewinnung in Substanz. Bewährt hat sich der Aufschluß mit Na-Chlorit. Entfernt man hiermit nur einen Teil der Hemizellulosen, so nimmt die Reißfestigkeit des daraus hergestellten Papiers zu. Geht man aber mit der Entfernung zu weit, so sinkt die Festigkeit wieder ab, weil die (auch weniger quellenden) reinen Zellulosefasern schlechter verkleben.

Daraus erklärt sich die von U. Sieber (1939) festgestellte Tatsache, daß man gewisse Papierzellstoffe durch Einverleibung von Hemizellulosen verbessern kann.

Jayme gelang es, aus der Zellulose des Holzes und auch aus kurzkettigerem, in den Hemizellulosen enthaltenem Glukan eine Polyglukaronsäure herzustellen, deren Alkalisalze in Wasser gut, deren Ca-Salz mäßig und daß Al-Salz nicht löslich ist. Es fehlt jedoch noch die Gelatinierbarkeit, welche das Pektin und die Alginsäure technisch so wertvoll machen. R. E. Lg.

*m) Nahrungsmittelchemie.*

Kaufmann, H. P., **Fettversorgung und Fettforschung.** (Fette u. Seifen **51**, 215, 1944.)

„Natürliche Fette" sind zusammengesetzte Nahrungsmittel, die als „biologische Ganzheit" eingesetzt werden müssen. Neben den „akzessorischen Nährstoffen" — Vitaminen, Provitaminen, Sterinen und Phosphatiden — sind die Glyzeride der ungesättigten Fettsäuren, besonders der Linolsäure, von größter ernährungsphysiologischer, ja therapeutischer Bedeutung. Nicht nur auf dem Verdauungswege, sondern auch zur Heilung von Hautkrankheiten sind sie wirksam. — Bei der Fettgewinnung aus pflanzlichen und tierischen Rohstoffen sollten alle Vorsichtsmaßnahmen walten, um die wertvollen Begleitstoffe ungemindert und ungeschwächt zu erhalten. Mit Lösungsmitteln extrahierte und chemisch oder mit Bleicherde raffinierte Öle verlieren nicht nur wertvolle Begleitstoffe, sondern auch die Inhibitole, so daß sie viel rascher ranzig werden als z. B. gepreßte Öle. — Nach der für die Margarineherstellung stattfindenden Härtung sollte man nachträglich neben Vitamin auch ein an Linolsäure reiches, nicht gehärtetes Öl zusetzen. — Synthetische Fettsäuren, nachträglich mit Glyzerin verestert, geben Fette, die scheinbar ohne Unzuträglichkeit genossen werden können. Um hier sicher zu gehen, müssen aber erst Analysenverfahren erforscht werden, die den Nachweis von ungradzahligen Säuren und von verzweigten Seitenketten in den Säuren ermöglichen. Die Gefahr von Seiten der letzteren dürfte erwiesen sein, erstere scheinen nicht zu schaden. Man muß sich aber darüber klar sein, daß in biologischen Fetten nur gradzahlige Fettsäuren ohne verzweigte Seitenketten vorkommen und daß in synthetischen Fetten mehrfach—ungesättigte Fettsäuren völlig fehlen. Pr.

Diedering, P., **Die proteolytische Kraft des Weizens und Charakterisierung der Weizenproteinase im Lichte der chemischen Mehlbehandlung.** (Z. ges. Getreidewes. **30**, 107, 1944.)

Weizenproteinase gehört nicht zur Gruppe der Redoxhydrolasen. Die bekannte Verbesserung des weichen, dehnbaren Klebers durch Oxydationsmittel wie $KBrO_2$ kann deshalb nicht auf einen verminderten Abbau des Klebers durch Schädigung dieses Ferments zurückgeführt werden. Die Deutung, daß das kolloidchemische Verhalten des Klebers unmittelbar verändert werde, ist zu bevorzugen. R. E. Lg.

*q) Kunststoffe.*

Boutry, G. A., **Notiz über die Optik organischer Gläser.** (Rev. d'Opt. **20**, 5, 1941.)

Es gelang, Linsen aus Methylakrylat herzustellen von 7 cm Durchmesser und 8 mm Dicke. Der kleinste Krümmungsradius ist 40 mm. Die optische Wirkung steht zwischen —6 und +6 Dioptren. R. E. Lg.

Schallbroch, H., und P. v. Doderer-München, **Die Werkstoffeigenschaft: „Zerspanbarkeit" geschichteter Kunstharzpreßstoffe.** (Kunststoffe **33**, 205, 1943.)

Die Zerspanbarkeit ist von ausschlaggebender Bedeutung für die technische Einsatzmöglichkeit der Kunstharze. Mit den bereits bei der Metallverarbeitung erprobten Methoden wurde die Dreh-, Bor-, Fräs- und Feilbarkeit geschichteter Kunstharze untersucht und festgestellt, welche Einstellbedingungen für eine möglichst schnelle und dabei doch Werkzeug und Material sparende Arbeit erfüllt sein müssen. Die Versuche werden eingehend beschrieben und die gewonnenen Ergebnisse in Diagrammen zusammengestellt. H.-J. Orthmann.

Gastrow, H.-Zerbst, **Spritzgußformen für rohrförmige Teile.** (Kunststoffe **33**, 209, 1943.)

In Fortsetzung seiner Artikelreihe (Kunststoffe **33**, 109, 1943) wird an Hand einer technischen Zeichnung die Gestaltung langer Formen für Spritzgußteile, wie z. B. Füllhalter und Drehbleistifte, eingehend erläutert. H.-J. Orthmann.

Nowak, P., und W. Esch-Berlin, **Prüfverfahren für Kunststoffrohstoffe und -fertigerzeugnisse.** (Kunststoffe **34**, 59, 1944.)

Im folgenden wird eine kurze Übersicht der Prüfverfahren für Kunststoffolien gegeben. Im einzelnen werden besprochen:

I. Chemische Prüfverfahren: a) Für Zellulosetriesterfolien. 1. Wasseraufnahme, 2. $p_H$-Wert, 3. Abdampfverlust, 4. Essigsäurebestimmung, 5. Viskosität. b) Für Polyvinylchloridfolien, 1. $p_H$-Wert vor und nach Alterung, 2. Abdampfverlust, 3. Chlorbestimmung, 4. Viskosität vor und nach Alterung.

II. Mechanische Prüfungen von Zellulosetriester- und Polyvinylchloridfolien: a) Zugversuch, b) Doppelfalzzahl, c) Schrumpfbeständigkeit.

Auf Grund dieser Versuche ergeben sich Richtwerte für Kunststoffolien, die in einer Tabelle zusammengefaßt sind. In einer zweiten Tabelle sind die elektrischen Mindestwerte zusammengestellt und zum Schluß werden für 21 Weichmacher der Brechungsindex, die Dichte, Viskosität, Neutralisationszahl und Verseifungszahl aufgeführt. Da für Weichmacher und ihre Anwendung die elektrische Leitfähigkeit und Flüchtigkeit von Bedeutung ist, sind ebenfalls noch 2 Bestimmungsverfahren für diese Größen angegeben. H.-J. Orthmann.

Weigel, W., **Prüfung der Haftfestigkeit der Schichten von Schichtpreßstoffen.** (Kunststoffe **34**, 76, 1944.)

Bei der bisher üblichen Prüfung durch Aufsetzen eines belastbaren Keiles wird immer nur eine Gewebebahn untersucht, so daß die Streuung der Ergebnisse groß ist. Um dies zu vermeiden, wird der Stab senkrecht zu einer Grundplatte eingespannt. An der anderen Seite wird ein Hebelarm mit einem Laufgewicht angebracht. Die Stellung des Gewichtes beim Platzen der Schichten ist ein Maß für die Haftfestigkeit. Durch die einfache Handhabung ist es vor allem für technische Reihenmessungen geeignet. H.-J. Orthmann.

Römer, E., **Spanloses Formen von Vinylharzen.** (Zu den VDI-Richtlinien VDI 2008.) (Kunststoffe **34**, 77, 1944.) H.-J. Orthmann.

Conradt, H., **Versuchsmaschine zur Untersuchung von Preßstofflagern.** (Kunststoffe **34**, 79, 1944.)

Die Anlage, in der Lager normaler Bauart und Größe untersucht werden können, wird eingehend

beschrieben. Der Aufbau wichtiger Konstruktionselemente wird an Hand spezieller Zeichnungen im einzelnen dargelegt. Die Genauigkeit der gemessenen Werte beträgt ± 3,5 Proz. H.-J. Orthmann.

Gastrow, H., **Abreißformen für Außen- und Innenanspritzung.** (Kunststoffe **34**, 82, 1944.)

In Fortsetzung seiner Artikelreihe wird am Beispiel einer 4fachen Form die Herstellung von Dosendeckeln im Spritzgußverfahren erläutert, bei der mehrere Spritzlinge von einem Verteilerkanal zentral angespritzt und während der Öffnungsbewegung der Form vom Anguß abgetrennt werden.
H.-J. Orthmann.

Werner, W., und A. Nielsen-Berlin, **Großzahlforschung in der Kunststofftechnik. 1. Grundlagen der Großzahlforschung und praktische Anwendung.** (Kunststoffe **34**, 93, 1944.)

Erstmalig wird versucht, die bei der Metallforschung schon lange angewandte Großzahlforschung auch auf das Gebiet der Kunstharze auszudehnen, um auf diese Weise das bei den Reihenuntersuchungen und der Werkstoffprüfung anfallende Zahlenmaterial besser auszunutzen. Wie an einem Beispiel gezeigt wird, ist es mit Hilfe der Großzahlforschung, einem mathematischen Verfahren, durchaus möglich, die Streuung der Meßergebniswerte auf bestimmte Eigenschaftsänderungen des Materials zurückzuführen. Bei experimentellen Untersuchungen ist stets nur eine Variable vorhanden. Die Auswertung der Ergebnisse bildet daher keine Schwierigkeit. Im technischen Betrieb und bei der Herstellung schwanken meist eine ganze Anzahl von Faktoren und die Zuordnung der Gesamtänderung irgendwelcher Eigenschaften zu bestimmten Änderungen der Herstellungsbedingungen ist nur auf Grund der Großzahlanalyse möglich. Je nach der Menge des vorhandenen Zahlenmaterials empfehlen sich verschiedene Auswertungsmethoden, von denen zwei ausführlich besprochen werden.
H.-J. Orthmann.

Werner, W., und A. Nielsen, **Großzahlforschung in der Kunststofftechnik. 2. Teil. Beispiele aus der Kunststoffherstellung und -anwendung.** (Kunststoffe **34**, 122, 1944.)

In Fortsetzung der 1. Arbeit (Kunststoffe **34**, 193, 1944) wird an Hand mehrerer Beispiele aus der Praxis erneut die Anwendbarkeit des Verfahrens geschildert und gezeigt, daß es imstande ist, gegenüber den bisher üblichen Untersuchungsmethoden eine vertiefte Einsicht in die Ursachen der Streuung der Meßwerte zu geben. H.-J. Orthmann.

Koall, Werner, und Hans Schröter, **Holzfurnierschnitzel-Preßmasse.** (Kunststoffe **34**, 98, 1944.)

Die Herstellung dieser neuen Phenolharzpreßmasse wird ausführlich beschrieben. Die als Füllmittel dienenden Holzschnitzel haben meist eine Größe von 25×25 mm und das fertige Erzeugnis findet vor allem im Achslagerbau Anwendung, wo es sich ausgezeichnet bewährt hat. Der Vorteil dieses Erzeugnisses liegt vor allem darin, daß die Zellulose und Textilfasern der hochschlagfesten Massen durch eine Holzabfallfaser ersetzt und der Harzanteil gegenüber der früher notwendigen Menge bis zu 50 Proz. gesenkt werden konnte. H.-J. Orthmann.

Flachmann, Friedrich, **Bewegliche Dampfzuführungsorgane im Presserei-Betrieb.** (Kunststoffe **34**, 101, 1944.)

Man unterscheidet hier die 4 Typen: Biegsame Metallschläuche, dünne Kupferrohre, Teleskoprohre und Kniegelenkrohre.

An Hand von Zeichnungen und Abbildungen werden die Vor- und Nachteile sowie die zweckmäßigsten Einsatzmöglichkeiten dieser Typen besprochen und zum Schluß die Kniegelenkrohre als die zwar teuersten, aber jedoch betriebssichersten herausgestellt. H.-J. Orthmann.

Hofmeier, H., und W. Schröder-Berlin, **Halogenbestimmung in chlorhaltigen Kunststoffen.** (Kunststoffe **34**, 104, 1944.)

Für die Betriebsanalyse ist die genaue Halogenbestimmung nach Carius zu zeitraubend. Es wurde daher ein Verfahren entwickelt, in dem das Material mit Salpetersäure-Schwefelsäure zerstört und das freiwerdende Halogen anschließend mit Silber bestimmt werden kann. Polyvinylchlorid wurde in Form von Pulver, einer festen Masse und Folien untersucht. Der mittlere Fehler gegenüber einer Bestimmung nach Carius beträgt im Durchschnitt bei einer Masse ±0,2 Proz., einer Folie ±0,5 Proz. und einem Pulver ±0,3 Proz. Die Genauigkeit der Werte ist also für die Betriebskontrolle ausreichend.
H.-J. Orthmann.

Richter, E.-F., **Beitrag zum Kriechstromproblem III.** (Kunststoffe **34**, 137, 1944.)

In Fortsetzung früherer Arbeiten (Kunststofftechnik **12**, 207, 1942) wird die Frage untersucht, ob die Bestimmung der Kriechstromfestigkeit oder der Funkenfestigkeit besser geeignet ist, das Isolationsvermögen von Preßstoffen zu ermitteln. Der Vergleich der Ergebnisse zeigt, daß das Kriechstromverfahren den tatsächlichen Gegebenheiten am nächsten kommt. 2 Jahre dauernde Freiluftversuche ergaben (unter Verwendung von Normalstäben), daß die Kriechstromfestigkeit bis zu einem Harzgehalt von 50 Proz. ansteigt, um dann wieder abzufallen. Wird die Kriechstromfestigkeit nach einem mechanischen Tauchverfahren gemessen, so steigt sie zu 60 Proz. an, um dann auch abzufallen. Im Gegensatz hierzu fällt die Funkenfestigkeit aller Sorten mit steigendem Harzgehalt ab. H.-J. Orthmann.

Esch, W.-Leipzig, **Nachprüfung von Angaben über Kautschuk-Füllstoffe.** (Gummizeitung **1944**, 52.)

In der kritischen Sichtung der wichtigsten in- und ausländischen Arbeiten wird zunächst die Frage der Teilchengröße und Form von Rußen besprochen. Vor allem wird darauf hingewiesen, daß stets so gerechnet wird, als ob die Teilchen Kugelgestalt hätten. Dies trifft nach den neuesten übermikroskopischen Arbeiten nicht zu. Wenn man dies berücksichtigt, so lassen sich die Diskrepanzen der Arbeiten der verschiedensten Autoren gut erklären. Weiterhin wird die Frage der Aktivitätsbestimmung von Rußen behandelt und nach Diskussion verschiedenster Methoden die der Jodauflagerung als der zuverlässigsten herausgestellt.
H.-J. Orthmann.

Schaefer, W.-Berlin, **Einführung in die Kunststoffchemie XXXVI.** (Gummi-Ztg. **1944**, 57.)

Als 5. Vortrag in einer Reihe werden die Harthölzer, die technische Anwendung von Kunststoffen im Apparatebau und der Elektroindustrie, sowie die Verwendung von Kunststoffen als Klebmittel an Hand zahlreicher Beispiele aller Art besprochen. H.-J. Orthmann.

# Bücherbesprechungen.

**Theoretische Grundlagen der organischen Chemie.** Von Prof. Dr. Walter Hückel. **1. Band.** 5. Auflage. Gr.-8°. XII, 71 Seiten, mit 57 Abbildungen. (Leipzig 1944, Akademische Verlagsgesellschaft Becker und Erler.) Preis brosch. RM 20.—, geb. RM 21.80.

Es ist das Zeichen einer gesunden Planung unseres wissenschaftlichen Buchwesens, daß der 1. Band von Hückels theoretischen Grundlagen auf dem Höhepunkt des Krieges nun in 5. Auflage erscheinen konnte. Nach drei Seiten hin bedarf die Ausbildung des Organikers einer Vertiefung: Nach der theoretischen, technischen und biologischen Richtung. Während die Forschung des einzelnen einseitig notwendigerweise sein muß, soll der Unterricht so vielseitig wie möglich sein. Das Problem der theoretischen Vertiefung wird von Hückel in vorbildlicher Weise gelöst. Es erübrigt sich bei Besprechung der 5. Auflage nochmals, alle Vorzüge des Buches hervorzuheben, es kann auf frühere Besprechungen verwiesen werden. Aus kriegsbedingten Gründen wurde diesmal von größeren Umarbeitungen abgesehen. Im wesentlichen wurde nur das 10. Kapitel, das den Verlauf organisch-chemischer Reaktionen behandelt, etwas erweitert. Es ist zu wünschen, daß auch der 2. Band bald in neuer Auflage erscheinen kann.

W. Langenbeck (Dresden).

**Thermochemie der Legierungen.** Von Dr. Friedrich Weibke und Dr. Oswald Kubaschewski. (Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen, herausgegeben von W. Köster, Heft 10.) Gr.-8°. IX, 357 Seiten, mit 161 Abbildungen. (Berlin 1943, Springer-Verlag.) Preis brosch. RM 36.—.

Von dem vorliegenden Buch hat Friedrich Weibke bei seinem frühen Tod im Jahre 1941 in der Hauptsache den 1. Teil vollendet. Herr Kubaschewski hat sich die verdienstvolle Mühe gemacht, im Sinne von Weibke das Buch fertigzustellen.

Der I. allgemeine Teil befaßt sich mit den experimentellen und theoretischen Grundlagen der thermochemischen Verfahren, wie direkte kalorimetrische sowie indirekte Verfahren zur Bestimmung energetischer Daten aus Gleichgewichtsmessungen, von denen die Messungen elektromotorischer Kräfte in ihrer Methodik und thermodynamischen Auswertung einen besonders wertvollen Beitrag darstellen. Ähnliches gilt für die Dampfdruckmessungen und ihre Auswertung.

Es folgt ein umfangreicher spezieller Teil über Bildungs-, Mischungs-, Umwandlungs- und Schmelzwärmen von Legierungen, in dem allein über 250 binäre Systeme behandelt werden, dazu noch eine Reihe wichtiger ternärer Legierungssysteme.

Es folgt weiterhin ein Abschnitt über die Systematik thermochemischer Meßdaten von Legierungssystemen und ein Schlußkapitel über die Bedeutung thermochemischer Meßdaten für die Metallurgie.

Die beiliegende Monographie stellt auf diesem wichtigen Gebiete einen bedeutsamen und vorzüglichen Beitrag der beiden Bearbeiter dar, die auf Grund ihrer zahlreichen ausgezeichneten Untersuchungen zu dieser Darstellung besonders berufen erscheinen. Man kann der Monographie nur weiteste Beachtung und Verbreitung wünschen.

Friedrich Müller (Dresden).

**Elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse.** Von Erich Müller. 7. Auflage. 8°. XIX, 294 Seiten, mit 96 Abbildungen. (Dresden 1944, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis geb. RM 16.—.

Die neue, 7. Auflage ist ein unveränderter Abdruck der 1942 erschienenen 6. Auflage. Es möge daher genügen, hier noch einmal auf die großen Vorzüge des Buches kurz hinzuweisen, die schon in der früheren Besprechung hervorgehoben worden sind. Sie liegen in der glücklichen Verbindung einer lehrbuchartigen, sehr breiten und geschickten Einführung in die Grundgedanken der Theorie und in die wichtigsten Handgriffe der Praxis, mit einem systematischen, wohldurchdachten Nachschlagewerk, in dem man in allerkürzester Zeit das Wissenswerte über eine bestimmte potentiometrische Titration auffinden kann. Hervorzuheben ist die Klarheit und Verständlichkeit des Lehrbuchteils sowie die außerordentlich fachkundige Durchführung des Nachschlageteils.

G. Schmid (Stuttgart).

**Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen.** 6. Auflage. Von Prof. Dr. Ernst v. Angerer. 8°. Sammlung Vieweg, Arbeiten aus den Gebieten der Naturwissenschaften und der Technik. Heft 71. X, 210 Seiten, mit 50 Abbildungen. (Braunschweig 1944, Friedrich Vieweg & Sohn.) Preis brosch. RM 9.80.

Es ist außerordentlich zu begrüßen, daß sich der Verfasser trotz sehr starker anderweitiger Inanspruchnahme entschlossen hat, eine Neuauflage des bekannten Werkes erscheinen zu lassen. Das Buch ist für jeden experimentell arbeitenden Forscher eine Fundgrube von praktischen Ratschlägen, wie schon aus der Kapiteleinteilung hervorgeht. Es wird behandelt:

I. Einige Werkstoffe von physikalischer Bedeutung. II. Löten, Schweißen, Kitten. III. Bearbeitung von Glas. IV. Metallniederschläge auf Glas. V. Vakuumtechnik. VI. Dünne Folien, feine Drähte, Quarzfäden. VII. Isolatoren und „Hochohmwiderstände". VIII. Thermoelemente. IX. Photographie. X. Zur physikalischen Optik. XI. Herstellung von elektrischen Öfen. XII. Verschiedenes.

Im letzten Kapitel findet man Hinweise zur Herstellung von Nernst-Stiften, Thermostaten, Photozellen, Zählrohre u. a. m. Es bedarf kaum der Erwähnung, daß die Neuauflage des Buches der großen Schar seiner alten Freunde noch manchen neuen zuführen wird.

H. Teichmann (Würzburg).

**Kolloid-Fibel für Mediziner.** Von Dr. R. E. Liesegang. 3. völlig neubearbeitete Auflage. 25 Seiten. 8°. (Dresden 1944, Verlag Theodor Steinkopff.) RM 1.—.

Wieder hat R. E. Liesegang seine Kolloid-Fibel für Mediziner vollkommen neu geschrieben. Es ist erstaunlich, wieviel Variationen ein Thema zuläßt, denn die kolloid-chemischen Themen, die schon in der ersten Auflage so meisterhaft und eindringlich und trotz aller Kürze anregend behandelt worden waren, erscheinen immer wieder von neuen Blickpunkten betrachtet und dargestellt. Wenn sonst eine neue Auflage ihre Vorgänger entbehrlich macht, hier trifft das nicht zu. Alle Ausgaben zusammen — und wir wollen noch recht viele erhoffen — geben einen Querschnitt durch Tatsachen, Probleme und Lösungen. So sollte sich jeder, der irgend kolloidchemisch interessiert ist, den Nutzen und den Genuß nicht entgehen lassen, jede dieser Darstellungen zu lesen.

Knöll (Jena).

Verantwortlicher Herausgeber: Dozent Dr. F. Horst Müller, Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Walter Altkukatz, Eichwalde-Schulzendorf, Kreis Teltow-Berlin. — Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32. Fernruf: Dresden 31 001. — Buchdruckerei Albert Hille, Dresden N 6. — RPK II/131. — Pl. 5.

# Mitteilungen
der
# KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Prof. Dr. Hans Erbring, Freising-Weihenstephan

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

*Januar 1945*

**Stellv. Vorsitzender:** Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden-A. 24, Altenzeller Straße 31

**Schatzmeister:** Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32

**Schriftführer:** Prof. Dr. H. Erbring, Freising-Weihenstephan.

**Mitglied** der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

**Um Mitglied zu werden** teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Prof. Dr. H. Erbring, Freising-Weihenstephan, Technische Hochschule, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

**Die Mitgliedsbeiträge** betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

**Zweck** der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

## Neu-Anmeldungen

Durch A. Lottermoser und H. Erbring:

Bauer, Paul, Dr. med., Düsseldorf-Gerresheim, von-der-Gahlen-Str. 8.

Durch Dr. Fritz Siefert und H. Erbring:

Biczysko, Hans, Studienassessor, Ludwigshafen (Rhein), Pfaustr. 2.

Durch Prof. Kellermann und Dr. Steinkopff:

Matthes, M., Prof. Dr.-Ing., Krzeschitz Nr. 99 bei Leitmeritz (Sudetengau).

Durch King und H. Erbring:

Mennicke, Ulrich Fritz, Dr., Abteilungsleiter, Freising-Weihenstephan, Prüfungsamt für Milchgeräte.

## Tagesnachrichten

**Berlin.** Dr. Karl Frick, o. Prof. für Röntgenologie an der Universität Berlin und Vorsitzender der Deutschen Röntgengesellschaft, ist verstorben.

Prof. Dr. phil., Dr. med. h. c., Dr.-Ing. e. h. Friedrich Paschen, früherer langjähriger Präsident der Physikalisch-technischen Reichsanstalt, vollendete am 22. Januar 1945 sein 80. Lebensjahr.

! *Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung* !

Regierungsrat Dozent Dr. Rudolf Ritschl wurde zum apl. Prof. für Experimentalphysik an der Universität Berlin ernannt.

Dr. phil. habil. G. Schramm, Abteilungsleiter der Chemischen Abteilung der Arbeitsstätte für Virusforschung am Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie und Biologie, Berlin-Dahlem, wurde zum Dozenten für Chemie an der Universität Berlin ernannt.

Ein Tätigkeitsbericht über das Jahr 1943 der DECHMA (Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen e. V. Arbeitskreis im NS-Bund Deutscher Technik) ist jetzt erschienen und steht allen Mitgliedern der Kolloid-Gesellschaft auf Anforderung zur Verfügung.

Der Bericht gibt eine Übersicht über die Tätigkeit der Gesellschaft auf dem gesamten großen Gebiet der Verfahrenstechnik.

Dr. Rudolf Weidenhagen, Dozent für organische Chemie an der Universität Berlin, wurde zum a. o. Prof. ernannt.

Die Arbeitsgemeinschaft zur Förderung von Wissenschaft und Technik der Getreideverarbeitung hat zur 70. Wiederkehr des Geburtstages von Prof. M. P. Neumann einen M. P. Neumann-Preis in Höhe von RM 3000.— gestiftet, der alljährlich am 10. November für hervorragende Arbeiten auf dem Fachgebiet Getreideverarbeitung verteilt wird. Für das Jahr 1944 wurde der Preis in drei gleichen Teilen an Albert Horlebeck, Wuppertal-Barmen, Emil Lihotzky, Plattling (Bayern), und Adolf Schulz, Berlin, vergeben.

**Danzig.** Dr. Heinrich Kösters wurde zum Dozenten für Elektroakustik an der Technischen Hochschule Danzig ernannt.

**Delft (Holland).** Dr. E. C. Wiersma, o. Prof. für Chemie, insbesondere Kälteerzeugung, an der Technischen Hochschule Delft, ist verstorben.

**Eberswalde.** Dr. G.-A. Kienitz, Oberregierungsrat und Direktor der Reichsanstalt für Holzforschung, Eberswalde, wurde zum Honorarprofessor der Forstlichen Hochschule Eberswalde mit dem Lehrauftrag Chemische Technologie des Holzes ernannt.

**Freiberg (Sa.).** Dr.-Ing. habil. Alfred Jäppel, Dozent für chemische Technologie an der Bergakademie Freiberg, wurde zum apl. Professor ernannt.

**Gotha.** Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Adolf Schmidt, em. Leiter des Instituts für Erdmagnetismus in Potsdam, ist verstorben.

**Göttingen.** Dr. Erich Mollwo wurde zum Dozenten für Physik an der Universität Göttingen ernannt.

Dr. Wolfgang Paul wurde zum Dozenten für Physik an der Universität Göttingen ernannt.

o. Prof. Dr. phil., Dr.-Ing. e. h., Dr. rer. techn. h. c. Ludwig Prandtl, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Strömungsforschung, vollendet am 4. Februar 1945 sein 70. Lebensjahr.

**Heidelberg.** Dr. phil., Dr. phil. nat. h. c., Dr.-Ing. e. h. Friedrich Bergius vollendete am 11. Oktober sein 60. Lebensjahr.

**Kiel.** Dr. Heinrich Frhr. Rausch v. Traubenberg, em. o. Prof. für Experimentalphysik an der Universität Kiel, ist verstorben.

**Königsberg (Pr.).** Dr. Ernst Reichenbächer, apl. Prof. für theoretische Physik an der Universität Königsberg, ist bei einem Terrorangriff gefallen.

Dr. Richard Berg, apl. Prof. für analytische Chemie an der Universität Königsberg, ist verstorben.

Dr. Siegfried Flügge, Dozent an der Universität Berlin, wurde zum a. o. Prof. für theoretische Physik an der Universität Königsberg ernannt.

**Posen.** Regierungsrat Dr. Eduard Justi, apl. Prof. an der Universität Berlin, wurde zum o. Prof. für angewandte Physik an der Universität Posen ernannt.

**Zürich.** Prof. Dr. Jakob Büchi wurde zum o. Prof. für pharmazeutische Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich ernannt.


# Selen-Photoelemente

**Lieferbar in verschiedenen Größen von 12—145 mm Durchmesser**

Ausführliche Druckschriften stehen zur Verfügung

**Spezialfabrik lichtelektrischer Zellen und Apparate**

**DR. B. LANGE**

DR·B·LANGE BERLIN

**BERLIN-ZEHLENDORF-W, HERMANNSTR. 14-18**

Fernruf: Sammel-Nr 850888 — Telegr.-Adr.: Photozelle Berlin

**Das Geschwulstproblem in Chemie und Physiologie**

mit Beiträgen von

**K. Hinsberg**, Berlin, **J. Klinke**, Ludwigshafen a. Rh., **Wilh. Rodewald**, Berlin, und **W. Trappe**, Berlin

Herausgegeben von

Prof. Dr. **K. Hinsberg**, Chem. Abteilung des Pathologischen Instituts der Universität Berlin

*(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 57)*

XVI, 434 Seiten mit 4 Abbildungen. Preis RM 30.—, geb. RM 32.—

**VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG**

**Amidosulfosäure**

**Kahlbaum**

Reagens zur restlosen Zerstörung von $HNO_2$ vor dem $NO_3'$-Nachweis

BAUMGARTEN, B. 63, I. 1930, S. 1019

Wie alle Reagenzien

***Kahlbaum***

**in bewährter Reinheit**

SCHERING A.G.

**das hautschonende Reinigungsmittel in Hartstückform**

Völlig alkali- und seifefrei, hautsauer mit Gehalt an hautverwandtem Fettungsstoff und Vitamin F für

**berufsgefährdete und geschädigte Haut**

Markenpflichtig! Zu beziehen durch Apotheken und Drogerien gegen Markenabschnitt „1 Stck. Einheitsseife" der Reichsseifenkarte

ALLEINHERSTELLER:

**Cirine-Werke, Chemnitz**

**Niederdruckpumpe nach Höppler**

**Die unzerbrechliche, rückschlagfreie Präzisions-Wassserstrahlpumpe.**

**Endvakuum ab 0,5 atü.**

**Gebr. Haake**
**Fabrik wissenschaftlicher Apparate**
Anfragen vermittelt:
**R. Henker, Dresden N 6, Louisenstr. 14**

ARZNEIMITTEL
CHEMIKALIEN
REAGENZIEN

DER CHEMISCHEN FABRIK

E. Merck

WELTBEKANNT DURCH
REINHEIT UND ZUVERLÄSSIGKEIT

*Kürzlich erschien:*

# Die Welt der vernachlässigten Dimensionen

**Eine Einführung in die Kolloidchemie**
**Mit besond. Berücksichtigung ihrer Anwendungen**

Von

**Prof. Dr. Wolfgang Ostwald**

**12.,** unveränderte Auflage

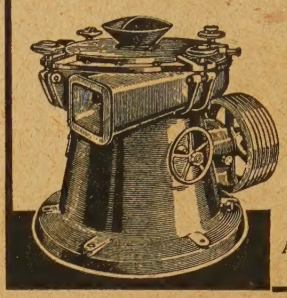
XV, 325 Seiten, mit 43 Abb. und 7 Tafeln. (1944)
Kart. RM 10.80

*Dieses Buch ist zweifellos die vorzüglichste Einführung in das ausgedehnte Gebiet der Kolloidchemie, die ihm viele Jünger verdankt. Die Fülle der Ergebnisse und Methoden und die noch größere der Anregungen dieser Wissenschaft, die hier in so packender Weise vor uns ausgebreitet wird, eröffnet dem Leser die kaum geahnte Welt der kolloiden Dimensionen.*

*Schultze in:* ***Ber. über die ges. Biologie***

**Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig**

**CONDUX-MÜHLEN**



**Für das Laboratorium, für den Betrieb**

*vermahlen — zerfasern*

— trocken oder naß — weiche, zähe spröde u. elastische Stoffe aller Art

**CONDUX-WERK**

Anfragen sind an den Verlag der Kolloid-Z. zu richten.

**Kauf**
**oder**
**Beteiligung**

an chemischem Betrieb bis zu 700 Mille gesucht. Angebote unter Chiffre W. A. 291144 an Theodor Steinkopff, Verlagsbuchhandlung, Dresden-Bl., Residenzstr. 32

*Zur Verhütung u. Heilung*
beruflicher Hautkrankheiten
hat sich das **hautschonende Reinigungsmittel**

**SATINA**

hergestellt aus Hauteiweiß und milden Oelen, hervorragend bewährt und verhindert den Ausfall wertvoller Arbeitskräfte.

*Vorzüge: Intensiv reinigend · reizlos · schont den Säuremantel der Haut · kalkbeständig · volkswirtschaftlich von besonderer Bedeutung, da fettsparend · sehr wirtschaftlich, besonders bei Verwendung in SATINA-Spritzflaschen oder in -Spendern.*

Hautschutzpräparate:
SATINA-Creme u. SATINA-Hautmilch
beide mit dem Hautvitamin F

MACK

Literatur u. Auskunft durch
Heinrich Mack Nachf., Ulm a. D.

A.) Geschäfts- und Kredit-**AUSKUNFTE** innerh. Deutschl. direkt v. Platz RM 0.80 bzw. RM 1.— u. Freiumschlag! (Mit Abweichungen lt. Geschäftsbeding.) — Zur weit. Einführg. erhalten Nicht-Abonnent. nur geg. Einsendg. dies. Scheines ein Verzeichn. d. Auskunftserteiler u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat z. Probe. Gesch.-Bed.: grat. u. franko!
B.) **SPEZIALAUSKÜNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale.
C.) **EINZUG** von **FORDERUNGEN!**
**„HANDELS-RAT" R. Sommer & Co.,** Auskunfts- und Inkassobüro
Postanschrift: Leipzig S. 36. (Als Inkassobüro zugelassen!)

**Elektrochemisches Praktikum**

Von Dr. Dr.-Ing. e. h. **Erich Müller**
ord. Prof. und Direktor i. R. des Laboratoriums für Elektrochemie und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule zu Dresden

Mit einem Begleitwort von
Dr. Dr.-Ing. e. h. Fritz Foerster†
Geh. Hofrat, o. Prof. u. Direktor des Anorganisch-Chem. Laboratoriums an der Techn. Hochschule, Dresden

**6.,** veränderte Auflage

XVI, 287 Seiten, mit 90 Abbildungen, 8 Skizzen und 8 Schaltungsskizzen. (1942) Preis geb. RM 10.—

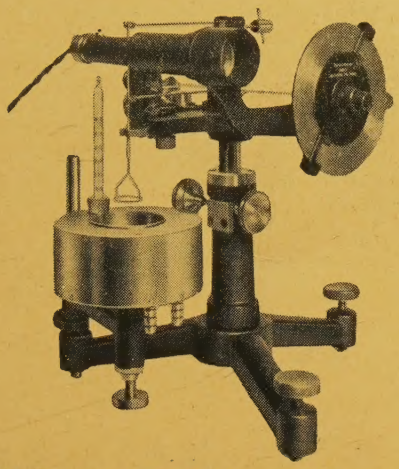
**Verlag Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig**

**Bitte**
**beziehen Sie sich bei Bestellungen u. Anfragen auf die**
**Kolloid-Zeitschrift**

## Interfacial-Tensiometer

nach Lecomte du Nouy

Neues verbessertes Modell n. Dr. Fr. Seelich



Prüfung von Emulgier- und Netzmitteln
Nachweis von Oxydations- und Polymerisationsvorgängen

**A. Krüss · Hamburg 39b**

Optisch-mechanische Werkstätten

Inh. Dr. Paul Krüss — Gertigstraße 31

## Hautschäden bedeuten

Arbeitsminderung
Arbeitsunfähigkeit
Leistungsausfall

**sie werden verhindert**

durch

**Praecutan 1941**

das schwachsaure Therapeutikum

**Hautschonendes, quellungsfreies Tiefenreinigungsmittel**

Vom Ausschuß zur Verhütung gewerblicher Hauterkrankungen (gemeinschaftlicher Ausschuß des Amtes Gesundheit u. Volksschutz der DAF. und der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsschutz) empfohlen

Weitere Einzelheiten durch die Alleinhersteller:

**Chemische Fabrik Stockhausen u. Cie.**
**Krefeld**

*Demnächst beginnt zu erscheinen:*

## Fortschritte der physikalischen Chemie

herausgegeben von

**Dr. P. Harteck**
o. Prof. und Direktor des Inst. für physikal. Chemie der Universität Hamburg

**Dr. H. Ulich**
o. Prof. u. Dir. d. Institutes für physik. Chemie u. Elektroch. der T. H. Karlsruhe i. B.

### Zweck und Ziel der Sammlung

Nach zusammenhängenden, kurzen, kritischen und zukunftsweisenden Fortschrittsberichten auf dem Gebiet der reinen und angewandten physikalischen Chemie besteht zweifellos ein Bedürfnis. Monographien und Handbücher vermögen dieses nicht ausreichend zu befriedigen, auch nicht Einzelabhandlungen in Zeitschriften.

In dieser neuen Sammlung von Einzelarbeiten werden Berichte aus allen Gebieten der physikalischen Chemie erscheinen, die berufene Fachleute über die Fortschritte ihres Arbeitsgebietes in für weitere Kreise der chemischen und physikalischen Wissenschaft und Praxis sowie der Nachbarwissenschaften verständlicher und anregender Weise erstatten.

Die Bändchen erscheinen zwanglos je nach Bedarf in verschiedenem Umfang. Jedes Bändchen ist einzeln käuflich. — Nähere Mitteilungen folgen.

**Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig**

## HELLIGE OSMOMETER

nach Dr. G. V. Schulz

**zur Bestimmung des Molekulargewichtes makromolekularer Stoffe mit Molekulargewichten über 5000, wie Zellulosederivate, Stärke, Glykogen, Polystyrole, Kunststoffe, Kautschuk usw.**

Verlangen Sie Liste 24 os

**F. HELLIGE & Co.**
**Freiburg i. Br.**

Fabrik wissenschaftlicher Apparate

Filed in Stacks


Emil Passburg und Berthold Block

PB 80

Gesellschaft m. b. H.

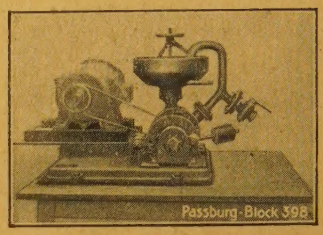
BERLIN

Fernsprecher: Berlin 765357

# Kolloidmühlen

Emulgatoren
Verdampfer
Vakuum-Trockner
Extrakteure

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, zu extrahieren, einzudampfen, zu kristallisieren, zu imprägnieren, zu trocknen, dann wenden Sie sich wegen der erforderl. Apparate an uns. Unsere Versuchsapparate sind für Industrie-Laboratorien unentbehrlich




Emulsions-Kolloidmühle mit Umlauftrichter.



# FISSAN

Fissan-Wund- und Kinderpuder
Fissan-Schweiß- und Fußpuder
Fissan-Schwefelpuder
Fissan-„Ichthyol"-Puder
Fissan-Körperpuder
*Fissan-Paste
*Fissan-Lebertran-Paste 20%
*Fissan-Lebertran-Salbe 50%
*Fissan-Hämorrhoidal-Salbe
*Fissan-Hämorrhoidal-Zäpfchen

*Zeitweise nur beschränkt lieferbar

Fissan-Schwimmfeinseife

Die grünen Zusatzseifenkarten werden von uns bis auf weiteres eingelöst

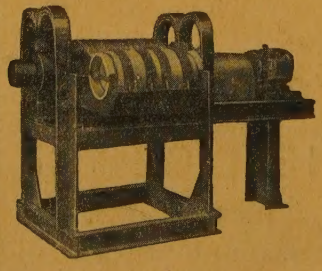


Unsere
# Oxalfone
die bewährten
oberflächenwirksamen
Mittel
für die Faserveredlung
und andere Zwecke

RUDOLF & CO.
CHEMISCHE FABRIK
ZITTAU + WARNSDORF · SUDETENLAND



6-Ltr.-Schwingmühle



DRP. und Ausl.Pat.

# Noch feiner mahlen! – Bis 1/1000 mm

Viele Mahlgüter werden veredelt, wenn man sie noch feiner mahlt als bisher, wodurch auch die Endprodukte gewinnen. Bis 1/1000 mm (also in nicht mehr fühlbare Feinheiten) zerkleinert die Schwingmühle „Vibratom" mineralische Rohstoffe und chemische Erzeugnisse. Eine Umwälzung auf dem Gebiete der Feinstzerkleinerung. Von vielen Betrieben eingesetzt zur Gütesteigerung ihrer Erzeugnisse

Aufklärende Druckschriften durch die

SIEBTECHNIK
GMBH · MÜLHEIM-RUHR